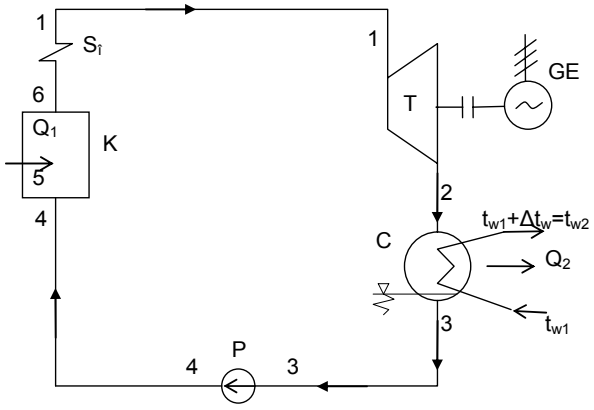
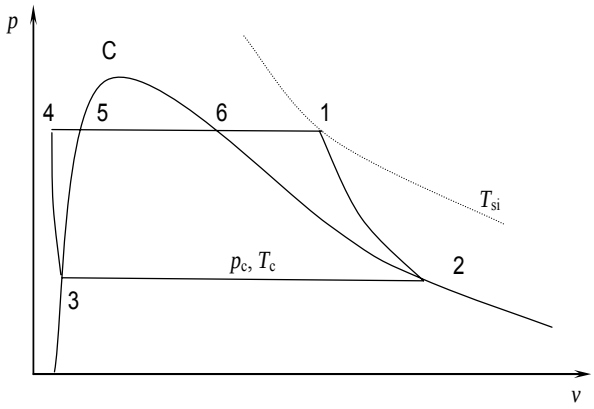
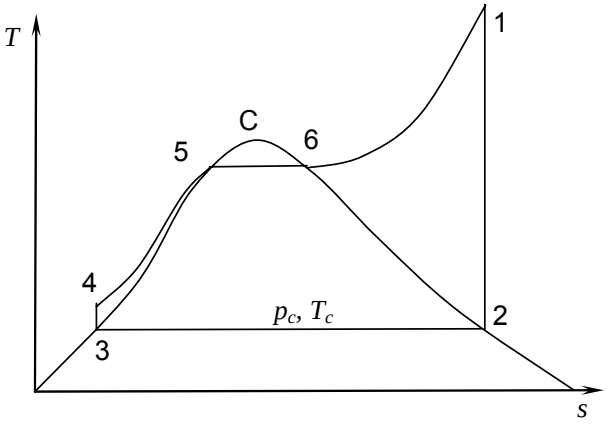
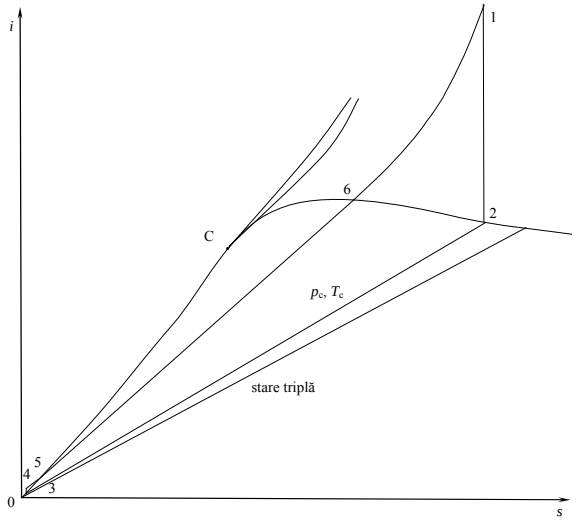
**Marcel Roşca**
**Alin Casian Blaga**

# TERMOTEHNICĂ




EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN ORADEA

**2008**

**Marcel Roşca**
**Alin Casian Blaga**

# TERMOTEHNICĂ

EDITURA UNIVERSITĂŢII DIN ORADEA
2008

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României**
**ROŞCA, MARCEL**
**Termotehnică** / Marcel Roşca, Alin Casian Blaga. - Oradea : Editura Universităţii din Oradea, 2008
Bibliogr.
ISBN 978-973-759-479-2

I. Blaga, Alin Casian

621.1
536.7

# Cuprins


1. NOȚIUNI DE BAZĂ ..... 8
   1.1 Obiectul şi metodele termotehnicii ..... 8
   1.2 Sistem, stare, parametri de stare, proces, transformare ..... 9
   1.3 Proprietățile parametrilor de stare şi de proces ..... 12
   1.4 Ecuații termice de stare ..... 13
2. PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII ..... 15
   2.1 Temperatura ..... 15
   2.2 Principiul zero al termodinamicii ..... 17
   2.3 Scări de temperatură ..... 18
   2.4 Scara de temperaturi a termometrului cu gaz ideal la volum constant ..... 21
3. PRINCIPIUL ÎNTÂI AL TERMODINAMICII ..... 25
   3.1 Introducere ..... 25
   3.2 Energia internă ..... 25
   3.3 Entalpia ..... 27
   3.4 Căldura ..... 27
   3.5 Lucrul mecanic ..... 29
      3.5.1 Lucrul mecanic exterior (al transformării) ..... 30
      3.5.2 Lucrul mecanic de deplasare (de dislocare) ..... 31
      3.5.3 Lucrul mecanic tehnic ..... 32
   3.6 Enunțuri ale principiului întâi al termodinamicii ..... 34
   3.7 Exprimarea matematică a principiului I al termodinamicii pentru sisteme închise ..... 34
   3.8 Exprimarea matematică a principiului I al termodinamicii pentru sisteme deschise ..... 36
   3.9 Forma generală a ecuațiilor calorice de stare ..... 38
4. GAZUL IDEAL ..... 39
   4.1 Legile gazelor ideale ..... 39
      4.1.1 Legea Boyle - Mariotte ..... 39
      4.1.2 Legea lui Charles ..... 39
      4.1.3 Legea lui Gay-Lussac ..... 39
      4.1.4 Ecuația termică de stare (Ecuația lui Clapeyron) ..... 40
      4.1.5 Legea lui Avogadro ..... 41
      4.1.6 Ecuațiile calorice de stare ale gazului ideal ..... 42
      4.1.7 Capacitățile calorice specifice masice ale gazelor ideale ..... 44
   4.2 Amestecuri de gaze ideale ..... 47
   4.3 Transformările simple ale gazelor ideale ..... 50
      4.3.1 Transformarea la volum constant (izocorică) ..... 50
      4.3.2 Transformarea la presiune constantă (izobarică) ..... 52
      4.3.3 Transformarea la temperatura constantă (izotermică) ..... 53
      4.3.4 Transformarea fără schimb de căldură cu mediul înconjurător (adiabatică) ..... 54
      4.3.5 Transformarea politropică ..... 56
5. AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII ..... 59
   5.1 Introducere ..... 59
   5.2 Procese ciclice. Surse de căldură ..... 60
   5.3 Maşini termice motoare şi generatoare ..... 62
   5.4 Procese reversibile şi ireversibile ..... 64
   5.5 Ciclul Carnot ..... 66

5.6 Enunțuri ale principiului al doilea al termodinamicii ..... 68
5.7 Entropia ..... 69
5.8 Proprietățile entropiei ..... 72
5.9 Calculul variațiilor de entropie ..... 72
5.10 Diagrama T - s ..... 75
5.11 Exergia şi anergia ..... 78
5.11.1 Definiții ..... 78
5.11.2 Exergia căldurii ..... 78
5.11.3 Diagrama fluxului exergetic - anergetic. Randamentul exergetic ..... 79
6. GAZE REALE, VAPORI ..... 82
6.1 Proprietățile gazelor reale ..... 82
6.2 Ecuații termice de stare ale gazelor reale ..... 85
6.2.1 Ecuații viriale ..... 85
6.2.2 Ecuația Van der Waals ..... 85
6.2.3 Ecuația Redlich-Kwong ..... 87
6.2.4 Ecuația lui Clausius ..... 88
6.2.5 Ecuația lui Berthelot ..... 88
6.2.6 Ecuațiile Dietrici ..... 88
6.2.7 Ecuația Beattie şi Bridgeman ..... 88
6.2.8 Ecuația lui Mollier ..... 88
6.2.9 Ecuația lui Koch ..... 88
6.2.10 Ecuația Vukalovici-Novikov ..... 89
6.3 Ecuații calorice de stare ale gazelor reale ..... 89
6.3.1 Energie internă ..... 89
6.3.2 Entalpia ..... 91
6.3.3 Entropia ..... 91
6.3.4 Capacitățile calorice specifice masice ..... 92
6.3.5 Exergia ..... 93
6.4 Parametrii de stare ai gazelor reale ..... 94
6.5 Tabele şi diagrame pentru vapori ..... 96
6.6 Procese termodinamice ale vaporilor ..... 98
6.6.1 Transformarea izocorică ..... 98
6.6.2 Transformarea izobarică ..... 99
6.6.3 Transformarea izotermică ..... 100
6.6.4 Transformarea adiabatică ..... 101
6.6.5 Strangularea sau laminarea vaporilor ..... 102
6.7 Ciclul Clausius - Rankine motor ideal ..... 103
6.8 Ciclul Clausius - Rankine motor real ..... 106
6.9 Factorii care influențează randamentul termic al ciclului Clausius - Rankine motor . 109
6.10 Metode de creştere a randamentului ciclului Clausius - Rankine ..... 110
6.10.1 Supraîncălzirea intermediară a aburului ..... 110
6.10.2 Preîncălzirea regenerativă a apei ..... 111
6.10.3 Centrale electrice cu termoficare ..... 113
7. ARDEREA COMBUSTIBILILOR ..... 115
7.1 Definirea şi clasificarea combustibililor ..... 115
7.2 Calculul arderilor combustibililor solizi, lichizi şi gazoşi ..... 117
7.3 Controlul arderii ..... 121
7.4 Temperatura de ardere ..... 122
8. TRANSMITEREA CĂLDURII ..... 124
8.1 Noțiuni generale ..... 124

8.2 Conducția termică ..... 125
8.2.1 Legea conducției termice ..... 125
8.2.2 Ecuațiile diferențiale ale conducției termice ..... 126
8.2.3 Conducția unidimensională în regim staționar prin pereți plani paraleli de extindere infinită fără surse interne de căldură ..... 128
8.2.4 Conducția unidimensională în regim staționar prin pereți cilindrici de lungime infinită fără surse interne de căldură ..... 129
8.2.5 Trecerea căldurii prin pereți cilindrici ..... 132
8.3 Convecția termică ..... 133
8.3.1 Teoria similitudinii ..... 136
8.3.2 Criterii de similitudine utilizate în transmiterea căldurii ..... 137
8.4 Radiația termică ..... 140
8.4.1 Legile radiației termice ..... 141
8.4.2 Schimbul de căldură prin radiație între două suprafețe solide ..... 144
8.4.3 Efectul paravanelor asupra schimbului de căldură prin radiație ..... 145
8.4.4 Radiația gazelor ..... 146
SAVANȚI CU PREOCUPĂRI ÎN DOMENIUL TERMODINAMICII ..... 147
BIBLIOGRAFIE ..... 153
ANEXĂ Tabele cu valori ale unor parametri pentru apă ..... 154

# 1. NOȚIUNI DE BAZĂ

## *1.1 Obiectul şi metodele termotehnicii*

**Termodinamica** este un domeniu important al fizicii clasice care se ocupă cu studiul *mişcării termice* şi al proceselor care produc modificări ale acesteia. Particulele oricărui corp cu temperatură diferită de zero absolut au mai multe tipuri de mişcare termică (agitație moleculară): translație, vibrație, rotație etc. Mărimile fizice care caracterizează aceste tipuri de mişcare (viteză, frecvență, amplitudine, viteză unghiulară etc.) se pot modifica prin schimb de energie cu alte corpuri. În sfera largă de studiu a termodinamicii intră practic toate procesele care pot produce modificări ale caracteristicilor mişcării termice, deci nu numai procese termice, ci şi chimice, electrice, magnetice etc.

Pentru determinarea proprietăților corpurilor, pentru descrierea condițiilor de echilibru şi pentru analizarea proceselor care produc modificări ale acestora, în termodinamică se folosesc metode de studiu la scară *macroscopică* şi la scară *microscopică*.

La scară macroscopică este utilizată *metoda fenomenologică*, dezvoltată de Carnot, Joule, Clausius, Thomson, Gibbs, Helmholtz şi Nernst. Aceasta se bazează pe observații empirice şi considerații teoretice asupra proceselor reversibile. Ulterior, Onsager şi Prigogine au utilizat metoda fenomenologică pentru studiul proceselor ireversibile.

La scară microscopică sunt utilizate *metoda cinetico-moleculară* (dezvoltată de Maxwell şi Boltzmann), *metoda statistică* (Gibbs) şi, mai recent, *metoda informațională* (Tribus şi Jeans). Începând cu a doua jumătate a secolului trecut, acestea s-au dezvoltat împreună şi au condus la fundamentarea teoriei cuantelor (fizica cuantică).

Metoda cinetico-moleculară se bazează pe studiul teoretic al comportării particulelor (atomi sau molecule) care alcătuiesc un sistem, utilizând legile mecanicii pentru descrierea mişcărilor particulelor şi estimând comportarea medie a unui număr foarte mare de particule. Metoda statică estimează comportarea la scară macroscopică a unui număr foarte mare de particule pe baza teoriei probabilităților, ea despărțindu-se practic de teoria cinetico-moleculară după apariția teoriei cuantelor. Aceste două metode au multe elemente comune, ele fiind uneori utilizate împreună, sau chiar considerate ca formând o structură unitară.

Metoda informațională a fost fundamentată de către un inginer (Tribus) în scopul studierii stărilor de echilibru şi neechilibru şi a proceselor ireversibile (reale),în special în calcule inginereşti.

Trebuie însă bine înțeles faptul că, indiferent de metoda de studiu utilizată, termodinamica furnizează întotdeauna rezultate numai la scară macroscopică. Deşi o particulă are masă şi energie (mărimi specifice mecanicii), ea nu are temperatură sau entalpie (mărimi specifice termodinamicii), acestea din urmă fiind proprietăți care sunt definite şi utilizate numai pentru numere foarte mari de particule ($>10^{24}$).

**Termotehnica**, sau **termodinamica tehnică** este ştiința care se ocupă cu aplicarea în practică a legilor şi principiilor termodinamicii. Obiectivul principal al termotehnicii este acela de a îmbunătăți tehnologiile de conversie, transport şi utilizare a diferitelor forme de energie (mai ales termică şi mecanică), în principal prin reducerea pierderilor şi creşterea randamentelor. Termotehnica poate deci fi considerată *Ştiința energiei*, fiind o disciplină tehnică fundamentală în pregătirea specialiştilor din domeniul energiei. Prima carte de termodinamică tehnică a fost publicată de Rankine în 1859.

## *1.2 Sistem, stare, parametri de stare, proces, transformare*

Un *sistem* este un ansamblu de un număr finit de elemente care interacţionează între ele, precum şi cu alte elemente care nu aparţin sistemului. Ceea ce se găseşte în afara sistemului se numeşte *mediu înconjurător* sau *mediu ambiant*. Sistemul este delimitat de mediul înconjurător prin suprafeţe *reale* sau *imaginare* numite *graniţe* sau *frontiere*.

Un sistem este definit (ales) arbitrar, ţinând cont de corpurile (elementele) de interes în studiul unui anumit proces. Pentru definirea unui sistem este necesară alegerea elementelor care îl compun şi a frontierelor, definirea proprietăţile de interes ale acestor elemente, precum şi a funcţiilor de legătură (relaţiilor de interacţiune) care au o influenţă asupra procesului studiat, dintre elementele sistemului şi dintre sistem şi mediul înconjurător. Un sistem definit pentru studiul unui proces termodinamic se numeşte *sistem termodinamic*.

Se numeşte *sistem închis* un sistem care nu poate schimba materie cu mediul ambiant. Un sistem închis are în general frontiere reale, dar nu neapărat fixe, astfel încât volumul sistemului se poate modifica. Masa sistemului rămâne însă constantă şi se mai numeşte *masă de control*. Un exemplu de sistem termodinamic închis este un gaz aflat într-un cilindru închis etanş de un piston care se poate deplasa axial în interiorul cilindrului (figura 1.1).

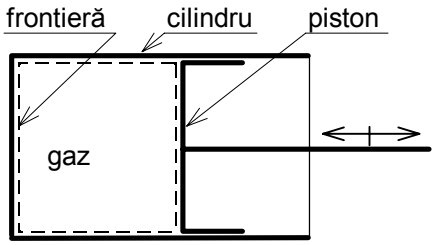



Figura 1.1: Sistem închis

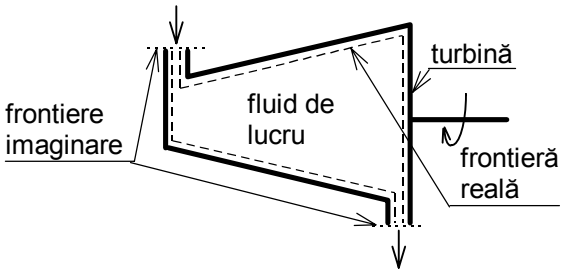



Figura 1.2: Sistem deschis

Se numeşte *sistem deschis* un sistem care schimbă materie cu mediul înconjurător. Un sistem deschis poate avea atât frontiere reale, cât şi frontiere imaginare, acestea fiind însă fixe, astfel încât volumul sistemului rămâne constant şi se mai numeşte *volum de control*. Un exemplu de sistem termodinamic deschis este fluidul de lucru care se destinde într-o turbină (figura 1.2). În acest caz, frontierele reale sunt pereţii turbinei, iar frontierele imaginare sunt secţiunile de intrare şi ieşire a fluidului de lucru. Într-un sistem deschis de acest tip fluidul de lucru se deplasează (curge) continuu prin volumul de control.

În practică se utilizează şi maşini sau instalaţii în care au loc procese complexe, astfel încât în timpul unora dintre ele sistemele sunt închise, iar în timpul altora sistemele sunt deschise. Un exemplu de acest tip este cilindrul unui motor cu ardere internă în patru timpi. Pe parcursul timpilor de admisie (introducerea aerului sau a amestecului de aer şi combustibil) şi de evacuare (a gazelor de ardere) supapa respectivă este deschisă, deci sistemul este deschis, în timp ce pe parcursul timpilor de comprimare şi destindere supapele de admisie şi evacuare sunt închise, sistemul fiind deci închis.

Un sistem se numeşte *omogen* dacă proprietăţile sale fizice şi compoziţia chimică sunt constante în tot volumul. Compoziţia chimică este constantă nu numai pentru o substanţă pură, ci şi pentru un amestec de două sau mai multe substanţe ale căror participare la amestec este aceeaşi în tot volumul (amestec omogen). Un domeniu omogen al unui sistem a fost denumit de Gibbs *fază*, deci un sistem omogen conţine o singură fază. Fazele pot fi stări de agregare diferite ale aceleiaşi substanţe chimice. Un amestec de apă şi gheaţă, sau de substanţe diferite aflate în aceeaşi stare de agregare, de exemplu un amestec de apă şi ulei (ambele în faze lichide, dar cu densităţi diferite), formează un sistem *eterogen* sau *neomogen*.

Un sistem care nu poate schimba energie cu mediul înconjurător se numeşte *sistem izolat*, iar un sistem care schimbă energie cu mediul înconjurător se numeşte *sistem neizolat*. Sistemul închis din figura 1.1 este un sistem neizolat, deoarece prin deplasarea pistonului (la scară macroscopică) sistemul poate schimba energie cu mediul înconjurător prin interacţiune mecanică, deci sub formă de lucru mecanic. Pentru ca un sistem să nu poate schimba lucru mecanic cu mediul înconjurător frontierele acestuia trebuie să fie fixe, un astfel de sistem fiind numit *sistem rigid*. Există, de altfel, denumiri specifice pentru sisteme care nu pot schimba cu mediul înconjurător energie printr-un anumit tip de interacţiune, dar nu toate acestea sunt studiate în cadrul termotehnicii.

Condiţiile sau situaţia în care se găseşte un sistem la un anumit moment în timp se numeşte *stare*. Proprietăţile care caracterizează (definesc) starea sistemului se numesc *mărimi de stare* sau *parametri de stare*. Parametrii de stare sunt doar aceia care depind strict de starea în care se află sistemul la momentul respectiv, deci ale căror valori numerice nu depind de trecutul sistemului, adică de alte stări în care s-ar fi putut afla sistemul într-un moment anterior. Valorile unora dintre parametrii de stare pot fi măsurate direct, iar ale altora pot fi determinate indirect, prin calcul, în funcţie de valori măsurate.

Pentru a defini un sistem se aleg ca parametri de stare proprietăţile care influenţează sau sunt influenţate de fenomenul studiat, deci care se consideră a fi utile pentru rezolvarea problemelor avute în vedere. În cadrul termotehnicii se utilizează în general *parametrii termici de stare* presiune, volum şi temperatură (care pot fi măsuraţi direct) şi *parametrii calorici de stare* energie internă, entalpie, entropie şi exergie (care se calculează). Doi dintre aceştia sunt definiţi în alte domenii ale ştiinţei şi anume volumul în Geometrie (Pitagora ~ 550 î.C.) şi presiunea în Mecanică (Pascal - 1663 d.C.). Ceilalţi sunt definiţi în cadrul termodinamicii.

Parametrii ale căror valori nu depind de masa sistemului (ca de exemplu presiunea şi temperatura) se numesc *parametri intensivi*. Aceştia se simbolizează în general prin litere mici, de exemplu presiunea fiind notată de obicei cu "*p*". O excepţie de la această regulă este temperatura, care prin convenţie se notează cu "*T*" când este vorba de temperatura absolută în scara Kelvin şi cu "*t*" în orice altă scară de măsurare a temperaturilor.

Parametrii ale căror valori depind de masa sistemului se numesc *parametri extensivi* şi se simbolizează în general prin litere mari: volumul - "*V*"; energia internă - "*U*"; entalpia - "*H*" sau "*I*"; entropia - "*S*". O excepţie de la această regulă este exergia, notată ce obicei "*Ex*". Din orice parametru extensiv se poate obţine prin raportare la masa sistemului un parametru intensiv, numit *parametru specific masic* (sau uneori, prescurtat, *parametru specific*). Acesta este simbolizat cu litera mică corespunzătoare parametrului extensiv respectiv. De exemplu, volumul specific masic se notează cu "*v*" şi este inversul densităţii, fiind definit ca:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad \left[\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}}\right] \tag{1.1}$$

unde: $V$ [$\mathrm{m}^3$] - volumul total;
$m$ [kg] - masa sistemului;
$\rho$ [$\mathrm{kg/m}^3$] - densitatea.

Analog se definesc energia internă specifică masică "*u*", entalpia specifică masică "*h*" sau "*i*", entropia specifică masică "*s*" şi exergia specifică masică "*ex*".

Starea unui sistem poate fi *de echilibru* sau *de neechilibru* (*în afară de echilibru*) după cum parametrii de stare rămân constanţi sau respectiv se modifică atunci când sistemul este izolat faţă de mediul înconjurător. În cazul unui sistem termodinamic, din condiţiile de izolare faţă de mediul înconjurător se pot exclude influenţele câmpurilor de forţe externe, ca de exemplu câmpul gravitaţional.

Într-o *stare de echilibru termodinamic* masa, presiunea şi temperatura sistemului sunt constante în tot volumul sistemului. Un sistem care se află în echilibru termodinamic cu mediul înconjurător are aceeaşi presiune şi temperatură cu acesta, deci nu este necesar să fie izolat pentru a rămâne în starea de echilibru respectivă.

Modificarea stării unui sistem termodinamic, respectiv trecerea sa dintr-o stare iniţială într-o stare finală, datorită interacţiunilor cu mediul înconjurător (prin schimb de energie) se numeşte *proces termodinamic*. Un proces în urma căruia sistemul revine în starea iniţială, fără a trece de două sau mai multe ori prin nici o stare intermediară, se numeşte *proces ciclic*.

Mărimile care caracterizează un proces termodinamic se numesc *parametri de proces*. Spre deosebire de parametrii de stare, parametrii de proces nu există (şi deci nu au valori) în stări de echilibru ale sistemului, ci doar în timpul desfăşurării unui proces. Parametrii de proces sunt în general *cantităţi* care caracterizează interacţiunile dintre sistem şi mediul înconjurător şi care produc *modificări* (*variaţii*) ale valorilor parametrilor de stare. Un exemplu de parametru de proces este *lucrul mecanic*, acesta fiind definit (în cadrul Mecanicii) ca o cantitate de energie schimbată prin interacţiune mecanică, la scară macroscopică.

Un proces în urma căruia un sistem poate reveni în starea iniţială fără să apară modificări remanente nici în sistem, nici în afara acestuia, se numeşte *proces reversibil*. Un proces care nu este reversibil se numeşte *ireversibil*. Reversibilitatea şi ireversibilitatea proceselor va fi studiată mai amănunţit în legătură cu principiul al doilea al termodinamicii.

Succesiunea stărilor prin care trece un sistem în cadrul unui proces termodinamic din starea iniţială în starea finală se numeşte *transformare termodinamică*. În continuare, o transformare din starea iniţială "1" în starea finală "2" va fi notată "transformarea 1→2".

O transformare pe parcursul căreia sistemul trece numai prin stări de echilibru infinit apropiate se numeşte *transformare cvasistatică*. Dacă cel puţin una dintre stările intermediare este o stare de neechilibru, transformarea se numeşte *nestatică*.

**Postulatul de stare** arată că *orice stare de echilibru a unui sistem termodinamic este complet definită de valorile a doi parametri de stare independenţi*.

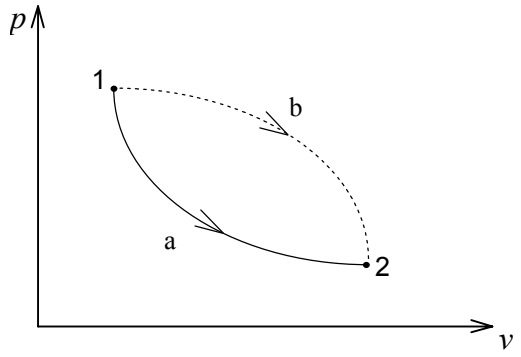



Figura 1.3: Transformare cvasistatică (1a2) şi nestatică (1b2) în diagrama *p-v*

Pe baza postulatului de stare rezultă că toate stările de echilibru ale unui sistem pot fi reprezentate în diagrame plane în funcţie de doi parametrii de stare independenţi. O diagramă des utilizată în termotehnică este diagrama *p-v* (figura 1.3). Într-o diagramă de acest tip transformările cvasistatice se pot reprezenta prin curbe continue, numite *curba* sau *drumul transformării*, deoarece la acestea toate stările intermediare sunt stări de echilibru, de exemplu transformarea 1→2 pe drumul "a" (sau transformarea 1a2) din figura 1.3. Transformărilor nestatice nu pot fi reprezentate prin curbe continue, deoarece cel puţin o stare intermediară nu este stare de echilibru, deci nu poate fi reprezentată printr-un punct pe diagrama plană. Ele pot fi reprezentate aproximativ prin linii întrerupte, dar acestea nu reprezintă practic drumul transformării, ci doar faptul că sistemul trece din starea iniţială 1 în starea finală 2 în urma unei transformări nestatice (în figura 1.3, transformarea nestatică 1b2).

Pentru reprezentarea diagramelor plane de acest tip se aleg de obicei doi parametri de stare intensivi, diagrama fiind astfel valabilă pentru unitatea de masă (1 kg) din sistemul respectiv. Pentru un sistem de masă "*m*", valorile parametrilor extensivi se obţin prin înmulţire cu masa sistemului.

Există procese în timpul cărora nu toți parametrii de stare sunt independenți. În cazul unui proces de schimbare a stării de agregare (solidificare - topire, vaporizare - condensare, sublimare - desublimare), presiunea şi temperatura nu sunt parametrii independenți. Cât timp presiunea sistemului este constantă şi temperatura sa rămâne constantă, până când toată masa sistemului trece într-o singură stare de agregare. Numărul de stări de echilibru posibile în timpul unui astfel de proces este infinit, deoarece partea din substanța respectivă care se află în una din cele două stări de agregare poate avea orice valoare între 0 şi 100%. Într-o diagramă *p-T*, toată această infinitate de stări va fi reprezentată printr-un punct, în timp ce în orice alte coordonate ele vor fi reprezentate printr-o curbă continuă.

### *1.3 Proprietățile parametrilor de stare şi de proces*

Considerăm o *transformare elementară* (infinit mică) în urma căreia sistemul trece într-o stare finală infinit apropiată celei inițiale. În unele cazuri particulare, unul sau mai mulți parametri de stare rămân constanți, dar cel puțin unul dintre ei trebuie să se modifice pentru ca starea finală să fie diferită de cea inițială. Variația parametrilor de stare în urma unui proces elementar se numeşte *variație elementară* (ea fiind infinit mică) şi matematic aceasta reprezintă diferențiala totală a mărimii respective (de exemplu d$p$ - diferențiala totală a presiunii sau variația elementară a presiunii în urma unei transformări elementare).

De asemenea există integrala definită a diferențialei oricărui parametru de stare, între oricare două stări de echilibru (1 şi 2), ea reprezentând variație finită a parametrului respectiv în urma unei transformări finite 1→2, de exemplu:

$$\int_1^2 \mathrm{d}p = p_2 - p_1 \tag{1.2}$$

De câte ori un sistem revine într-o stare dată, toți parametrii de stare revin la valoarea corespunzătoare stării respective, deci integrala pe un contur închis a diferențialei oricărui parametru de stare este nulă, de exemplu:

$$\oint \mathrm{d}p = 0 \tag{1.3}$$

Dintre parametrii de proces utilizați în studiul termotehnicii, doar lucrul mecanic este definit în cadrul Mecanicii, ca fiind cantitatea de energie schimbată prin interacțiune mecanică, la scară macroscopică. Lucrul mecanic se simbolizează în general cu "$L$" şi, fiind o cantitate de energie, unitatea sa de măsură în Sistemul Internațional este cea a energiei, respectiv Joule (J). Lucrul mecanic este un parametru intensiv, deoarece în aceleaşi condiții de interacțiune între sistem şi mediul înconjurător, cantitatea de energie schimbată depinde de masa sistemului. Prin raportare la masa sistemului, se poate defini parametrul intensiv corespunzător, *lucru mecanic specific masic*, simbolizat "$l$" şi având ca unitate de măsură în Sistemul Internațional [J/kg]:

$$l = \frac{L}{m} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\right] \tag{1.4}$$

Fiind un parametru de proces, lucrul mecanic nu caracterizează starea sistemului, ci procesul prin care trece acesta. Lucrul mecanic specific schimbat cu mediul înconjurător de unitatea de masă din sistem se numeşte *lucru mecanic specific elementar*. Acesta este o cantitate infinit mică de energie, nu o variație a unei mărimi, deci nu reprezintă o diferențială totală şi, pentru a pune în evidență această diferență față de parametrii de stare, se utilizează în general notația "$\delta l$", iar pentru lucrul mecanic elementar al unui sistem de masă "$m$", "$\delta L$".

În cazul unui proces în timpul căruia sistemul suferă o transformare finită 1→2, lucrul mecanic şi lucrul mecanic specific schimbat de sistem, respectiv de unitatea de masă din sistem,

reprezintă suma cantităților corespunzătoare schimbate pe parcursul tuturor transformărilor elementare care compun transformarea finită, deci sunt cantități finite şi nu diferențe. Pentru a pune în evidență aceste deosebiri față de parametrii de stare, se vor utiliza următoarele notații:

$$l_{12} = \int_1^2 \delta l \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\right] \tag{1.5}$$

$$L_{12} = m \cdot l_{12} = \int_1^2 m \cdot \delta l = \int_1^2 \delta L \quad [\mathrm{J}] \tag{1.6}$$

Indicii reprezintă stările inițială şi finală ale transformării (în această ordine) şi limitele de integrare nu se scriu la dreapta simbolului integralei, ci deasupra (sau chiar la stânga) lui.

## *1.4 Ecuații termice de stare*

Conform postulatului de stare, orice parametru de stare se poate determina în funcție de oricare alți doi parametrii de stare independenți. O relație funcțională între trei parametri de stare se numeşte *ecuație de stare*. Dacă toți cei trei parametrii dintr-o ecuație de stare sunt parametri termici de stare (presiunea, volumul specific şi temperatura), atunci aceasta se numeşte *ecuație termică de stare* şi matematic se poate scrie în forma următoare:

$$f\left(p,v,T\right) = 0 \tag{1.7}$$

Dacă se utilizează un parametru de stare extensiv, respectiv volumul total ($V$), atunci în ecuația termică de stare se va utiliza şi masa ($m$), adică:

$$f\left(p,V,T,m\right) = 0 \tag{1.8}$$

Explicitând unul dintre parametrii ca funcție de ceilalți doi, ecuația termică de stare se poate pune sub oricare din formele de mai jos, care sunt la rândul lor ecuații termice de stare.

$$\begin{cases} p = p\left(v,T\right) \\ v = v\left(p,T\right) \\ T = T\left(p,v\right) \end{cases} \tag{1.9}$$

Deoarece presiunea, volumul specific şi temperatura sunt parametrii de stare, acceptă diferențială totală şi atunci ecuațiile termice de stare se pot scrie sub formă diferențială astfel:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \tag{1.10}$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \tag{1.11}$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \tag{1.12}$$

Înlocuind în ecuația 1.10 diferențiala temperaturii (d$T$) cu ecuația termică de stare în formă diferențială (1.12), se obține:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv$$

Utilizând proprietățile derivatelor:

$$\frac{dv}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \qquad \text{şi} \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

şi împărțind cu d$p$, rezultă:

$$1 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Se obține astfel forma diferențială generală a ecuației termice de stare, valabilă pentru orice sistem termodinamic, indiferent de natura sa chimică:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1 \tag{1.13}$$

Derivatele parțiale din ecuația 1.13 au semnificație fizică, reprezentând variația unuia dinte parametrii în funcție de altul, când al treilea rămâne constant. Pe baza acestora se pot defini următorii *coeficienți termodinamici*:

- coeficientul de dilatare izobarică: $$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p \tag{1.14}$$
- coeficientul de compresibilitate izocorică: $$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{1.15}$$
- coeficientul de compresibilitate izotermică: $$\gamma = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{1.16}$$

Înlocuind în ecuația 1.13 expresiile coeficienților termodinamici, se obține o relație de calcul a presiunii de forma:

$$p = \frac{\alpha}{\beta \cdot \gamma} \tag{1.17}$$

Valorile coeficienților termodinamici sunt determinate experimental pentru substanțele des utilizate în practică şi pot fi utilizate pentru calcularea unor parametri de stare atunci când nu este cunoscută ecuația termică de stare pentru substanța respectivă.

Pentru a putea compara proprietățile termodinamice ale diferitelor substanțe, mai ales ale gazelor, în aceleaşi condiții de presiune şi temperatură, este necesară definirea unei stări de referință, numită de obicei stare normală şi care poate fi uşor reprodusă practic în condiții de laborator. În prezent sînt acceptate două stări de referință, definite prin anumite valori ale presiunii şi temperaturii. Acestea sunt:

1. *Starea normala fizică*, notată cu indice "N", în care temperatura este $t_N$ = 0°C (sau $T_N$ = 273,15 K) şi presiunea $p_N$ = 760 mmHg = 760 torr = 1 atm = 101.325 N/m$^2$ = = 101.325 Pa = 1,01325 bar;
2. *Starea normală tehnică*, notată cu indicele "n", în care temperatura este $t_n$ = 20°C (sau $T_n$ = 293,15 K) şi presiunea $p_n$ = 1 kgf/cm$^2$ = 1 at = 98066,5 Pa ≅ 0,981 bar.

# 2. PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII

Principiul zero al termodinamicii a fost enunţat de Maxwell în 1891, după ce Clausius, în 1850, reformulase enunţurile şi numerotase principiile întâi şi al doilea, iar aceste denumire erau deja utilizate curent. În aceste condiţii, deoarece principiul descoperit de Maxwell trebuie enunţat, în ordine logică, înaintea principiului întâi, i-a fost atribuit numărul "zero".

După cum a arătat Sommerfeld (1962), enunţarea fiecărui principiu al termodinamicii necesită introducerea unui nou parametru de stare, care nu este definit în nici un alt domeniu al ştiinţei. Pentru enunţarea principiului zero este necesară definirea *temperaturii* ca parametru de stare, aceasta fiind una dintre noţiunile fundamentale ale termodinamicii. Principiul zero al termodinamicii permite fundamentarea logică a definirii scărilor de temperatură şi a aparatelor de măsură numite generic termometre.

Noţiunea de temperatură şi mai ales de cald şi rece există de mult în limbajul comun, senzaţia psihofiziologică de cald şi frig, foarte subiectivă de altfel, fiind un mijloc de estimare a temperaturii, dar în nici un caz de măsurare a acesteia. Încercări de a construi aparate care să pună în evidenţă modificări ale temperaturii au existat încă din antichitate, dar procesul de măsurare presupune definirea unei unităţi de măsură şi a unei scări de valori pentru mărimea respectivă şi etalonarea corespunzătoare a aparatului de măsură. Primele dispozitive cunoscute care puneau în evidenţă modificări ale temperaturii au fost construite de Filon din Bizanţ (sec. III şi II î.C.) şi de Heron din Alexandria (sec. I î.C.), acestea fiind însă doar *termoscoape*, nu termometre. La mijlocul secolului XVII d.C. au apărut primele termoscoape cu coloană de lichid, care au dus la definirea primelor scări empirice de temperatură şi la construirea primelor termometre, care nu mai erau influenţate şi de variaţiile de presiune. Revenirea la termometrele cu gaz (în sec. XVIII d.C.) a dus la apariţia conceptelor de *gaz ideal* şi *temperatură absolută*. Istoricul acestei evoluţii este foarte bine sintetizat de Stoian şi Valeria Petrescu (1983), într-o prezentare plăcută, care poate constitui o lectură interesantă chiar şi pentru nespecialişti.

## *2.1 Temperatura*

Pentru a introduce logic, printr-o metodă deductivă, un nou parametru de stare, se pot face experienţe cu o instalaţie de tipul celei prezentate în figura 2.1.

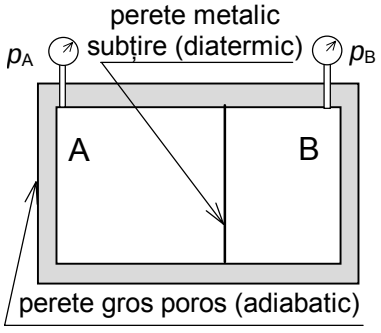


Figura 2.1: Echilibrul termic

Instalaţia constă din două incinte A şi B, despărţite de un perete metalic rigid foarte subţire şi izolate faţă de mediul înconjurător prin pereţi rigizi groşi dintr-un material poros. În fiecare dintre cele două incinte se poate introduce orice cantitate dorită dintr-un anumit gaz. Volumele celor două incinte ($V_A$ şi $V_B$) se cunosc, iar presiunile gazelor din interiorul acestora ($p_A$ şi $p_B$) pot fi măsurate. Modificând masele de gaz din interior ($m_A$ şi $m_B$), se vor modifica şi volumele specifice ale celor două sisteme ($v_A = V_A/m_A$ şi $v_B = V_B/m_B$), cu toate că volumele totale nu se modifică. Se pot deci modifica stările termodinamice ale sistemelor A şi B pentru realizarea experienţelor descrise în continuare.

Iniţial se introduc în incintele A şi B masele $m_{A1}$ şi $m_{B1}$ (cunoscute) din două gaze diferite. În fiecare incintă se stabileşte câte o stare de echilibru iniţială, cu parametrii de stare $v_A$ şi $p_{Ai}$, respectiv $v_B$ şi $p_{Bi}$. Ulterior, se constată ca presiunile din cele două incinte încep să se modifice (masele şi deci şi volumele specifice rămân constante, sistemele A şi B fiind închise). După un anumit timp, numit *timp de relaxare*, se constată că presiunile din incintele A şi B rămân constante, stabilizându-se la valorile $p_{Af}$ şi respectiv $p_{Bf}$, diferite de valorile iniţiale din

fiecare incintă şi în general diferite între ele ($p_{Af} \neq p_{Ai}$, $p_{Bf} \neq p_{Bi}$ şi $p_{Af} \neq p_{Bf}$). Deci în final se stabileşte o nouă stare de echilibru în fiecare sistem, precum şi în sistemul compus (A+B), care rămâne stabilă în continuare indiferent de modificările care apar în mediul înconjurător.

Din analizarea acestui experiment simplu se pot trage mai multe concluzii şi se pot introduce unele noţiuni specifice studiului termodinamicii.

În starea iniţială, sistemele A şi B, deşi erau fiecare în câte o stare de echilibru, nu erau şi în echilibru între ele, deoarece aceste stări iniţiale se modifică fără o intervenţie din exterior. Ele nu pot interacţiona cu mediul înconjurător, deoarece după trecerea timpului de relaxare stările lor nu se modifică, indiferent de modificările care apar în mediul înconjurător. Înseamnă că sistemele A şi B interacţionează numai între ele. Peretele metalic subţire care separă cele două incinte fiind rigid, el nu se deplasează la scară macroscopică, deci nu există interacţiune mecanică între sistemele A şi B, după cum nu există nici alte tipuri de interacţiuni, definite în alte domenii ale ştiinţei (de exemplu interacţiune electrică sau magnetică). Interacţiunea dintre cele două sisteme are loc la scară microscopică şi se numeşte *interacţiune termică*. Starea de echilibru care se stabileşte în sistemul compus (A+B) în urma interacţiunii termice se numeşte stare de *echilibru termic.* Un perete care permite interacţiunea termică se numeşte *diatermic*, iar un perete care nu permite acest tip de interacţiune se numeşte *adiabatic*. Peretele metalic subţire este un bun exemplu de frontieră diatermică, iar peretele gros şi poros de frontieră adiabatică. Evaluarea cantitativă a interacţiunii termice se va studia în cadrul principiului întâi al termodinamicii, iar evaluarea calitativă în cadrul principiului al doilea al termodinamicii.

Conform postulatului de stare, orice stare de echilibru a unui sistem termodinamic este complet determinată de valorile a doi parametrii de stare independenţi, de exemplu presiunea şi volumul specific. În ambele sisteme presiunile se modifică în transformarea de la starea iniţială la starea finală, în timp ce volumele specifice rămân constante. În concluzie există un alt parametru de stare care trebuie să se modifice în ambele sisteme în timpul acestei transformări şi care în starea iniţială avea valori diferite în sistemele A şi B, iar în starea finală are aceeaşi valoare în ambele sistemele, astfel încât sistemul compus (A+B) să ajungă într-o stare de echilibru termic. Acest parametru se numeşte *temperatură* şi se va nota provizoriu cu "$\theta$" (nu cu "$t$" sau "$T$", deoarece nu este încă definită o scară de temperaturi). Temperatura este un parametru intensiv deoarece într-o stare de echilibru are aceeaşi valoare în tot sistemul, deci nu depinde de masa acestuia. Se poate acum da o definiţie sintetică a temperaturii.

**Temperatura** *unui sistem este un parametru de stare intensiv care arată dacă acesta se află sau nu în echilibru termic cu un alt sistem sau cu mediul înconjurător*.

Pentru fiecare pereche de valori ale presiunii şi volumului specific în oricare din cele două sisteme există o singură valoare a temperaturii în sistemul respectiv, dată de ecuaţia de stare $\theta = \theta(p, v)$. Pentru un anumit sistem se pot atribui valori numerice temperaturii în unele stări de echilibru, ceea ce încă nu înseamnă ca a fost definită o scară de temperaturi. Dacă se alege de exemplu sistemul B, pentru o stare de echilibru determinată de valorile $p_B$ şi $v_B$, se poate atribui temperaturii valoarea $\theta_{B1}$.

Se poate realiza un set de experimente în care starea de echilibru termic a sistemului compus (A+B) să se realizeze astfel încât starea finală a sistemului B să fie aceeaşi, deci în care parametrii de stare ai sistemului B să aibă valorile $p_{Bf1}$, $v_{Bf1}$ şi respectiv $\theta_{Bf1} = \theta(p_{Bf1}, v_{Bf1})$, dar în care stările finale ale sistemului A sunt diferite, determinate de perechile de parametri de stare ($p_{Af1}$, $v_{Af1}$), ($p_{Af2}$, $v_{Af2}$), ($p_{Af3}$, $v_{Af3}$) etc. În toate aceste stări ale sistemului A temperatura are este aceeaşi cu a sistemului B, adică $\theta_{Bf1}$.

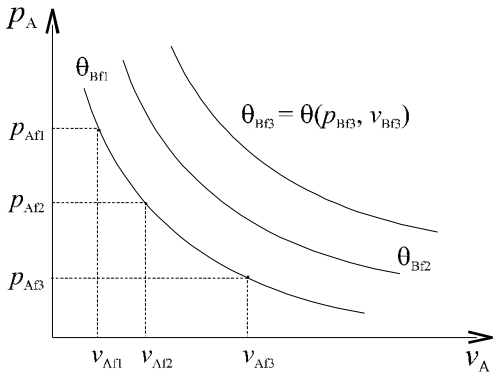



Figura 2.2: Izoterme ale sistemului A

Dacă se reprezintă în diagrama p-v toate stările de echilibru ale sistemului A în care acesta are temperatura $\theta_{Bf1}$, se constată că ele formează o curbă. Curba astfel obținută se numeşte *izotermă* şi reprezintă totalitatea stărilor sistemului A în care aceasta are aceeaşi temperatură cu sistemul B aflat în starea cu temperatura $\theta_{Bf1} = \theta(p_{Bf1}, v_{Bf1})$. Se poate ridica grafic o familie de izoterme ale sistemului A, pentru valori diferite ale temperaturii sistemului B ($\theta_{Bf2}$, $\theta_{Bf3}$ etc.). Se constată că ele sunt curbe care nu se pot intersecta, deoarece în nici o stare de echilibru temperatura nu poate avea două valori diferite.

Analog se poate ridica grafic şi familia de izoterme ale sistemului B. Se pot determina in diagrama *p-v* izotermele corespondente ale celor două sisteme, respectiv izotermele pentru care temperatura are aceeaşi valoare în ambele sisteme. Se constată că forma curbelor nu este identică pentru cele două sisteme, deci ele depind de natura sistemului. În concluzie ecuația termică de stare este o caracteristică de material, ea având forme diferite pentru sisteme cu compoziție chimică diferită.

## *2.2 Principiul zero al termodinamicii*

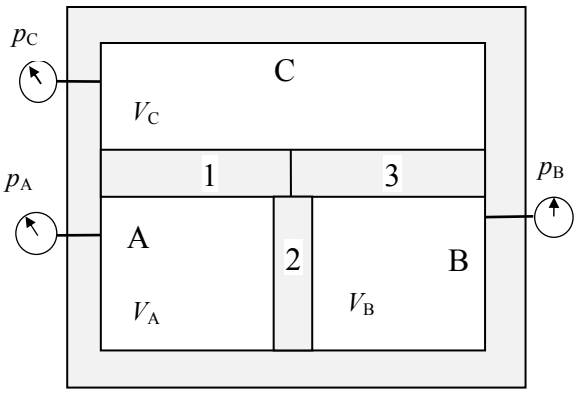



Figura 2.3: Instalație experimentală pentru ilustrarea principiului zero al termodinamicii

Considerăm o instalație experimentală similară celei din figura 2.1, dar formată din trei incinte (A, B şi C) de volume cunoscute ($V_A$, $V_B$ şi $V_C$) în care se pot introduce cantități cunoscute din trei gaze diferite ($m_A$, $m_B$ şi $m_C$) ale căror presiuni pot fi măsurate ($p_A$, $p_B$ şi $p_C$).

Sistemul compus (A+B+C) este izolat adiabatic față de mediul înconjurător. Pereții 1, 2 şi 3 dintre cele trei incinte sunt amovibili, putând fi înlocuiți independent astfel încât să permită sau nu interacțiunea termică între sistemele pe care le separă, deci astfel încât să fie diatermici sau adiabatici după necesitățile experimentului (vezi figura 2.3).

Se pot efectua o serie de experimente astfel încât să se obțină o stare finală în care de exemplu dacă pereții 1 şi 2 sunt pe rând sau în acelaşi timp înlocuiți cu pereți diatermici, în timp ce peretele 3 este adiabatic, presiunile în cele trei incinte să nu se modifice. Aceasta înseamnă că sistemul A este simultan sau succesiv în echilibru termic atât cu sistemele B şi C. Dacă în această stare se înlocuiesc pereții 1 şi 2 cu pereți adiabatici ți peretele 3 cu unul diatermic, se constată că presiunile sistemelor B şi C rămân de asemenea constante, deci şi sistemele B şi C se află în echilibru termic între ele. Pe scurt, dacă simultan sau succesiv $\theta_A = \theta_B$ şi $\theta_A = \theta_C$, atunci şi $\theta_B = \theta_C$, ceea ce este de altfel evident.

Atunci **principiul zero al termodinamicii** care se poate enunța astfel:

*Dacă un sistem se află simultan sau succesiv în echilibru termic cu alte două sisteme atunci acestea sunt la rândul lor în echilibru termic între ele.*

Principiul zero al termodinamicii permite stabilirea scărilor de temperaturi şi totodată construirea unor aparate pentru măsurarea temperaturii numite generic termometre.

Definirea unei scări empirice de temperaturi necesită alegerea unui anumit sistem ca *sistem etalon*, pentru care se defineşte o scară de valori şi se alege o denumire pentru unitatea de măsură a temperaturii. Definirea scărilor empirice de temperaturi va fi tratată în următorul subcapitol.

Pentru realizarea unui termometru, se alege un sistem care are un parametru măsurabil care variază cu temperatura, numit *proprietate termometrică* (de exemplu: presiunea unui gaz la volum constant, volumul unui gaz la presiune constantă, lungimea coloanei de lichid într-un tub capilar, rezistivitatea electrică a unui conductor etc.). Sistemul ales, împreună cu aparatul de măsură al proprietății termometrice, se numeşte *termometru*. Termometrul este *etalonat* prin aducere în echilibru termic cu anumite stări ale sistemului etalon. În fiecare stare aleasă se marchează pe scala aparatului de măsură al proprietății termometrice valoarea numerică atribuită temperaturii în scara definită pentru sistemul etalon. Se aduce apoi termometrul în echilibru termic cu un alt sistem a cărui temperatură se doreşte a fi cunoscută şi se citeşte valoarea temperaturii indicată de termometru. Pe baza principiului zero al termodinamicii, se poate spune că temperatura sistemului de măsurat este aceeaşi cu cea a sistemului etalon în starea în care acesta era în echilibru termic cu acea stare a termometrului în care indicatorul se afla în dreptul aceluiaşi reper de pe scala aparatului de măsură a proprietăți termometrice.

## *2.3 Scări de temperatură*

Pentru definirea unei scări empirice de temperatură este necesară alegerea unui sistem etalon şi a uneia sau mai multor stări uşor reproductibile ale acestuia, cel puțin în condiții de laborator, numite *puncte fixe*. Pentru punctele fixe se atribuie o valoare temperaturii şi se defineşte unitatea de măsură. Primele scări de temperatură au fost definite prin alegerea a două puncte fixe, atribuirea unor valori numerice temperaturilor din aceste stări şi definirea unității de măsură prin împărțirea intervalului de temperaturi astfel obținut într-un anumit număr de părți egale, care au fost în general denumite grade. Primele puncte fixe utilizate erau definite destul de imprecis, ca de exemplu temperatura zăpezii şi a flăcării unei lumânări (Santorio), temperatura corpului uman sănătos (Fahrenheit), sau stări de schimbare a stării de agregare ale anumitor substanțe cu compoziția chimică nu foarte precis definită şi la presiuni neprecizate. Punctele fixe ale scărilor empirice de temperaturi utilizate în prezent sunt definite foarte exact.

Scara de temperaturi a cărei utilizare este încă practic generalizată în Europa este scara Celsius. Aceasta este o scară empirică, definită de fapt de J. P. Christin în 1742 şi utilizată din 1743 de A. Celsius într-o formă inversată. Sistemul etalon utilizat pentru definirea scării Celsius este apa pură. Punctele fixe sunt definite în prezent astfel:

1. starea de topire-solidificare la presiune normală fizică ($p_N$ = 760 torr), în care se atribuie temperaturii valoarea zero;
2. starea de vaporizare-condensare la presiune normală fizică, în care se atribuie temperaturii valoarea 100.

Intervalul de temperatură dintre cele două puncte fixe se împarte în 100 de părți egale. O diviziune reprezintă unitatea de măsură a temperaturii în scara astfel definită şi se numeşte grad Celsius (°C). Astfel definită, scara Celsius corespunde scării absolute Kelvin.

Scara empirică de temperaturi utilizată în țările anglo-saxone este scara definită de Fahrenheit în 1709. Aceasta este definită analog scării Celsius, dar are alte puncte fixe şi altă unitate de măsură, numită grad Fahrenheit (°F). Punctul de 0°F corespunde unui anumit

amestec refrigerent, iar punctul de 100°F (în prezent 96°F) temperaturii corpului uman sănătos. Scara termodinamică absolută corespondentă scării Fahrenheit este scara Rankine.

O altă metodă de definire a unei scări empirice de temperatură constă în alegerea unui sistem etalon şi a unui punct fix, atribuirea unei valori numerice temperaturii punctului fix ales, alegerea unui sistem cu o proprietate termometrică (numit corp termometric), determinarea funcției de variație a proprietății termometrice cu temperatura şi atribuirea unui nume unității de măsură rezultate.

Singurul punct fix folosit din anul 1954 este *punctul triplu solid - lichid - vapori al apei*, respectiv starea în care apa pură coexistă în echilibru în stările de agregare solidă, lichidă şi gazoasă. Această stare este relativ simplu de realizat în condiții de laborator. În acest scop se utilizează un vas de sticlă cu pereți dubli. Volumul dintre pereții dubli se umple cu apă (pentru evacuarea aerului), după care o parte din apă este scoasă fără a permite intrarea aerului şi se închide tubul de comunicare cu exteriorul. Se introduce un lichid refrigerent în vas şi se răceşte apa dintre pereții dubli până când se observă formarea unei cruste groase de gheață pe peretele interior. Se goleşte lichidul refrigerent şi se aşteaptă până când între crusta de gheață şi peretele interior apare un strat de apă. În acest moment apa dintre pereții dubli se află în punctul triplu. Presiunea vaporilor de apă din partea superioară a incintei dintre pereții dubli este $p_t$ = 610,8 $N/m^2$ = 0,006108 bar. Dacă se utilizează pentru proprietatea termometrică unitatea de măsură din sistemul internațional şi se atribuie temperaturii punctului triplu al apei valoarea 273,16, atunci scara de temperaturi astfel definită se suprapune scării termodinamice absolute de temperaturi, deci se poate utiliza pentru temperatură notația "*T*" şi unitate de măsură Kelvin (K). În sistemul anglo-saxon de unități de măsură, temperatura punctului triplu al apei are în scara termodinamică absolută Rankine valoarea $t_t$ = 491,688°R (grade Rankine).

Corpurile termometrice sunt sisteme care au un parametru măsurabil care variază (în general liniar) cu temperatura, cel puțin atunci când alți parametrii sunt menținuți constanți. În practică se aleg câteva sisteme particulare în calitate de corpuri termometrice, pentru a servi ca *termometre standard*. Acestea sunt:

- termocuplul, la presiune constantă şi curent zero, proprietatea termometrică fiind tensiunea termoelectromotoare (ttem);
- termorezistența, (de obicei din rezistență platină), la presiune constantă şi alimentată la o tensiune constantă, proprietatea termometrică fiind rezistența electrică (R);
- lichidul dintr-un rezervor care comunică cu un tub capilar, proprietatea termometrică fiind lungimea coloanei de lichid în tubul capilar;
- un gaz (în general la presiune foarte mică) aflat la presiune sau la volum constant, proprietatea termometrică fiind celălalt parametru termic de stare.

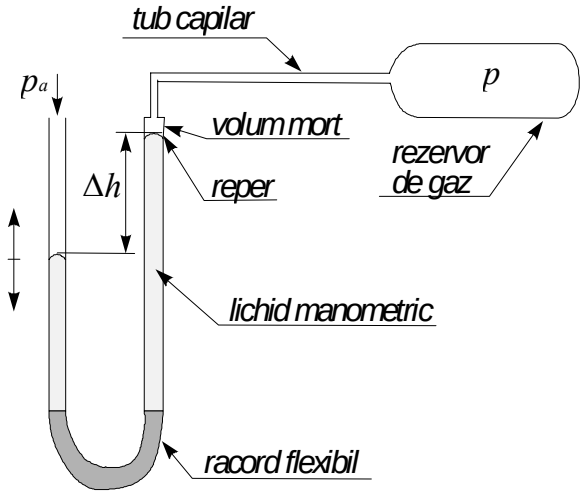



Figura 2.4: Termometru cu gaz la volum constant

Vom considera în continuare cazul unui termometru cu gaz la volum constant, a cărui construcție este prezentată schematic în figura 2.4. Rezervorul de gaz are pereți metalici, deci rigizi (astfel încât volumul său să rămână constant) şi subțiri, deci diatermici. Rezervorul comunică prin tubul capilar cu unul din brațele manometrului diferențial tub U cu coloană de lichid. Pentru ca volumul gazului să rămână constant indiferent de presiunea acestuia, nivelul lichidului manometric va fi menținut în dreptul reperului marcat pe tubul cu care comunică rezervorul. În acest scop, cele două tuburi ale manometrului comunică printr-un racord flexibil care permite deplasarea pe verticală a celui de al doilea tub, care este deschis la partea superioară.

Manometrul diferențial măsoară diferența dintre presiunea gazului din rezervor ($p$) şi presiunea atmosferică ($p_a$):

$$p - p_a = \rho \cdot g \cdot \Delta h \quad [\mathrm{N/m^2}] \tag{2.1}$$

unde: $\rho$ [kg/m$^3$] - densitatea lichidului manometric;
$g$ [m/s$^2$] - accelerația gravitațională (9,80665 m/s$^2$);
$\Delta h$ [m] - diferența de nivel între cele două tuburi ale manometrului.

Conform ecuației termice de stare, temperatura gazului din rezervor este o funcție de presiune şi volumul specific: $\theta = \theta\,(p, v)$. În cazul în care volumul gazului rămâne constant, temperatura este funcție numai de presiunea. Postulând variația liniară a temperaturii gazului cu presiunea (la volum constant), se poate scrie:

$$\theta = \theta\,(p)_{v=\mathrm{ct.}} = \mathrm{a}\cdot p \qquad ;\ \text{la } v = \text{constant} \tag{2.2}$$

Valoarea constantei de proporționalitate "a" se calculează măsurând presiunea gazului ($p_t$) în starea de echilibru termic cu sistemul etalon aflat în punctul fix (punctul triplu al apei) şi atribuind o valoare numerică temperaturii corpului termometric în această stare. Unitatea de măsură a constantei de proporționalitate se determină din unitatea de măsură a presiunii (N/m$^2$) şi cea atribuită temperaturii. Atribuind temperaturii punctului fix valoarea numerică 273,16 şi unitatea de măsură Kelvin (K), se obține:

$$\mathrm{a} = \frac{273{,}16}{p_t} \quad \left[\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{N/m^2}}\right] \tag{2.3}$$

Temperatura în scara termometrului cu gaz la volum constant, notată "$t$", se poate calcula, în funcție de presiunea măsurată ($p$) a gazului în starea respectivă, cu relația:

$$t = 273{,}16 \cdot \left(\frac{p}{p_t}\right) \quad [\mathrm{K}] \tag{2.4}$$

Măsurătorile presiunii sunt afectate de erori cauzate de următoarele surse, dintre care unele pot fi evitate prin proiectarea şi construcția termometrului, iar altele trebuie corectate prin calcul:

1. Temperatura gazului variază în tubul capilar de la valoarea din rezervor (care se doreşte a fi măsurată), până la cea din volumul mort (temperatura mediului ambiant);

2. Volumele rezervorului, tubului capilar şi spaţiului mort se modifică datorită variaţiei temperaturii şi chiar şi a presiunii;
3. Datorită efectului Knudsen, în tubul capilar apare un gradient de presiune dacă diametrul acestuia este comparabil cu drumul liber al particulelor gazului;
4. Cu cât scade temperatura gazului, creşte efectul de adsorbţie al acestuia pe pereţii metalici ai rezervorului şi ai tubului capilar;
5. O parte din gaz se poate dizolva în lichidul manometric, care în plus nu este perfect incompresibil, adică îţi poate modifica densitatea la modificarea presiunii, chiar dacă este menţinut la temperatură constantă.

Deoarece ecuaţia termică de stare este specifică fiecărui gaz în parte, este de aşteptat ca scara de temperaturi a termometrului cu gaz la volum constant să depindă de natura gazului. În plus, variaţia liniară a temperaturii cu presiunea la volum constant a fost postulată, deci nu a fost demonstrată sau verificată în cele prezentate mai sus.

### *2.4 Scara de temperaturi a termometrului cu gaz ideal la volum constant*

Se poate constata experimental că în alte stări ale gazului în afară de cea de echilibru cu punctul triplu al apei se obţin valori diferite ale temperaturii în funcţie de natura gazului şi de cantitatea de gaz care ocupă volumul constant.

Presupunem că efectuăm câte un set de experimente identice utilizând succesiv în rezervorul unui termometru cu gaz la volum constant (figura 2.4) trei gaze diferite, denumite "gaz 1", "gaz 2" şi "gaz 3". Se introduce în rezervorul termometrului o anumită cantitate de gaz, astfel încât presiunea acestuia în punctul fix (starea de echilibru cu punctul triplu al apei) să fie $p_t$ = 1.000 mmHg. Se aduce rezervorul de gaz în echilibru termic cu un sistem conţinând apă pură care vaporizează la presiunea stării normale fizice ($p_N$ = 760 mmHg). Se măsoară presiunea gazului din rezervorul termometrului şi se calculează temperatura cu relaţia (2.4). Se repetă această măsurătoare scoţând succesiv anumite cantităţi de gaz din rezervor, astfel încât presiunea acestuia în punctul fix să fie 750 mmHg, 500 mmHg şi respectiv 250 mmHg. Se constată că utilizând cantităţi diferite din acelaşi gaz se obţin patru valori diferite ale temperaturii măsurate în aceeaşi stare (de vaporizare-condensare a apei la presiunea normală fizică), deci se obţin patru scări diferite de temperaturi. Se reprezintă grafic cele patru valori ale temperaturii în funcţie de presiunea gazului din rezervor în punctul fix (diagrama $T$-$p_t$ din figura 2.5). Se repetă acelaşi set de experimente utilizând succesiv gazul 2 şi gazul 3, reprezentând valorile măsurate pe aceeaşi diagramă $T$-$p_t$.

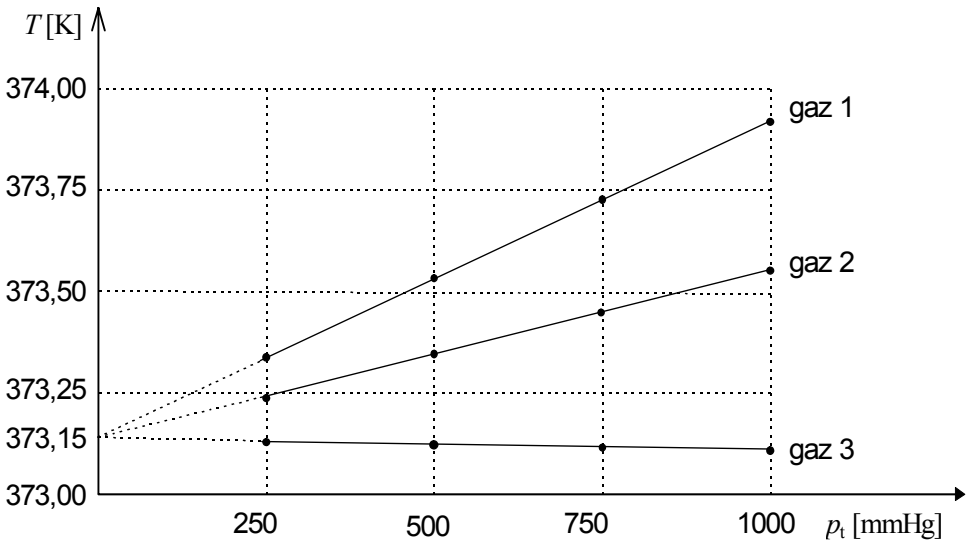



Figura 2.5: Temperatura stării de vaporizare-condensare a apei la presiunea de 760 mmHg, măsurată cu diferite termometre cu gaz la volum constant

Se constată că punctele corespunzătoare fiecărui gaz în parte se ordonează după câte un segment de dreaptă. În plus, dacă se prelungesc aceste segmente de dreaptă, se constată că toate se intersectează în acelaşi punct, la temperatura de 373,15 K şi la presiunea gazului în punctul fix $p_t = 0$ mmHg.

În concluzie, scara de temperaturi a termometrului cu gaz la volum constant depinde nu numai de natura gazului, ci şi de cantitatea de gaz din rezervor. Atunci însă când presiunea gazului tinde spre zero, toate gazele tind să se comporte identic, indicând aceeaşi valoare pentru temperatura stării de vaporizare-condensare a apei la presiunea normală fizică.

Diferenţele în comportarea gazelor sunt cauzate de mărimea diferită a moleculelor (atât ca volum, cât şi ca masă) şi de forţele diferite de interacţiune dintre molecule. Odată cu scăderea presiunii scade numărul de molecule din acelaşi volum, deci creşte distanţa dintre ele, volumul propriu al acestora şi forţele de interacţiune dintre ele devenind neglijabil.

Un gaz ale cărui molecule nu au volum propriu şi între ale cărui molecule nu există forţe de interacţiune se numeşte *gaz ideal*. Gazul ideal nu există în realitate, el fiind doar un concept, dar orice gaz real tinde să se comporte ca un gaz ideal atunci când presiunea lui tinde spre zero. În continuare, prin *gaze ideale* (la plural) vom înţelege de fapt gaze reale a căror comportare tinde spre comportarea gazului ideal.

Scara de temperaturi a termometrului cu gaz ideal la volum constant este practic tot o scară empirică, dar ea corespunde perfect *scării termodinamice absolute de temperaturi*, care nu depinde de natura unui anumit sistem etalon şi care se poate defini pe baza principiului al doilea al termodinamicii. Din acest motiv, temperatura măsurată în scara termometrului cu gaz ideal la volum constant se notează cu "*T*" şi unitatea de măsură este Kelvin (K), la fel ca în cazul temperaturii absolute.

Dacă temperaturii corespunzătoare punctului triplu al apei i se atribuie în scara de temperatură a termometrului cu gaz ideal la volum constant valoarea de 273,16 K, atunci se constată experimental că aceasta corespunde şi scării Celsius. După cum se constată din graficul prezentat în figura 2.5, valoarea temperaturii indicată de termometrul cu gaz ideal la volum constant este de 373,15 K pentru starea de vaporizare-condensare a apei la presiunea normală fizică, stare care este al doilea punct fix în scara Celsius, în care temperaturii i se atribuie valoarea de 100°C. Se poate constata experimental cã temperaturii de 0°C a primului punct fix al scării Celsius (starea de solidificare-topire a apei la presiunea normalã fizicã), îi corespunde în scara de temperaturi a termometrului cu gaz ideal la volum constant valoarea de

273,15 K. Scările Celsius şi Kelvin sunt deci echivalente, având unitatea de măsură de aceeaşi mărime (1 K = 1°C), dar alt punct de zero şi anume 0°C = 273,15 K, respectiv temperatura de zero absolut 0 K = -273,15°C. Temperatura punctului triplu al apei este 273,16 K = 0,01°C. Relaţia de transformare a temperaturii din scara Celsius în scara Kelvin este:

$$T\,[\mathrm{K}] = t\,[^\circ\mathrm{C}] + 273{,}15 \tag{2.5}$$

În mod similar se poate defini o scară absolută de temperaturi care să aibă unitatea de măsură egală cu gradul Fahrenheit şi punctul de zero la temperatura de 0 absolut. Aceasta se numeşte scară Rankine şi are unitatea de măsură numită grad Rankine (°R). Prin convenţie, temperatura se notează cu "*t*" atât în scara Fahrenheit, cât şi în scara Rankine. Relaţia de transformare a temperaturii din scara Fahrenheit în scara Rankine este:

$$t\,[^\circ\mathrm{R}] = t\,[^\circ\mathrm{F}] + 459{,}67 \tag{2.6}$$

Între unităţile de măsură din scările Kelvin, Celsius, Rankine şi Fahrenheit există următoarea relaţie:

$$1\ \mathrm{K} = 1^\circ\mathrm{C} = 5/9^\circ\mathrm{R} = 5/9^\circ\mathrm{F} \tag{2.7}$$

Dacă punctele de zero ale scărilor termodinamice absolute Kelvin şi Rankine sunt identice (temperatura de zero absolut), deci 0 K = 0°R, punctele de zero ale scărilor Celsius şi Fahrenheit sunt diferite şi anume 0°C = -32°F. Relaţia de transformare a temperaturii din scara Fahrenheit în scara Celsius este:

$$t\,[^\circ\mathrm{C}] = 5/9\cdot(t\,[^\circ\mathrm{F}] - 32) \tag{2.8}$$

Termometrele cu gaze ideale la volum constant prezintă avantajul că sunt relativ uşor de realizat practic şi sunt suficient de precise pentru a fi folosite ca termometre etalon în instituţii de metrologie, variaţia temperaturii gazelor ideale fiind aproape liniară cu presiunea pe un domeniu larg de temperatură. Ele nu pot însă reproduce perfect scara termodinamică absolută de temperaturi, deoarece aceasta este definită pe baza unor procese reversibile, acestea neputând fi realizate în practică, după cum se va vedea în cadrul studierii principiului al doilea al termodinamicii.

La a VII-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi din anul 1927 a fost adoptată *Scara Internaţională Practică de Temperatură* (SIPT), care a fost ulterior revizuită de patru ori, ultima dată în 1968 (la a XIII Conferinţă de Măsuri şi Greutăţi). Această scară este o scară convenţională de temperatură alesă astfel încât să poată constitui o aproximare bună a scării termodinamice absolute de temperatură. SIPT-68 este definită pe baza a 11 puncte fixe principale şi a 26 de puncte fixe secundare realizate ca stări bifazice sau triple ale anumitor substanţe, în condiţii foarte exact precizate. Aceste puncte fixe sunt definite între 13, 81 K (punctul triplu al hidrogenului) şi 1.337,58 K (punctul de topire-solidificare al aurului la presiunea normală fizică $p_N$ = 101.325 N/m$^2$) şi servesc la etalonarea aparatelor de măsură pentru diferite domenii de temperatură. Au fost de asemenea stabilite relaţii matematice pentru corelarea indicaţiilor aparatelor de măsură cu valorile temperaturilor respective.

Conform STAS 2100-73, în România se utilizează Scara Internaţională Practică de Temperatură (SIPT-68) pentru a aproxima scara termodinamică absolută.

În figura 2.6 sunt prezentate schematic valorile câtorva stări specifice în cele patru scări de temperatură utilizate practic în prezent.

| | $t$ [°C] | $T$ [K] | $t$ [°R] | $t$ [°F] |
|---|---|---|---|---|
| vaporizarea-condensarea apei | 100 | 373,15 | 671,670 | 212,00 |
| starea normală tehnică | 20 | 293,15 | 527,670 | 68,000 |
| punctul triplu al apei | 0,01 | 273,16 | 481,688 | 32,018 |
| starea normală fizică | 0 | 273,15 | 491,670 | 32,000 |
| zero Fahrenheit | -17,78 | 255,37 | 459,670 | 0 |
| zero absolut | -273,15 | 0 | 0 | -459,670 |

Figura 2.6: Temperaturi în scările Celsius, Kelvin, Rankine şi Fahrenheit

# 3. PRINCIPIUL ÎNTÂI AL TERMODINAMICII

## 3.1 Introducere

Primul principiu al termodinamicii este legea care se referă la transformarea şi conservarea energiei. Este cunoscut faptul că energia este prezentă în natură în multe forme distincte. Diferite domenii ale ştiinţei studiază anumite forme particulare de energie. De exemplu mecanica se ocupă de studiul energiei cinetice a unui sistem aflat în mişcare faţă de un sistem de referinţă considerat fix şi a energiei potenţiale a unui sistem aflat sub acţiunea câmpului gravitaţional terestru. În electromagnetism sunt introduse alte forme de energie asociate câmpului electric şi magnetic. În chimie se studiază formele de energie asociate forţelor de legătură moleculare, atomice şi nucleare. Toate acestea sunt de obicei studiate independent unele de altele. Termodinamica în general corelează toate formele de energie şi descrie variaţiile energiei unui sistem în funcţie de interacţiunile care au loc prin frontierele acestuia. Se poate deci deduce că legile termodinamicii au o aplicabilitate vastă.

Legea conservării energiei cinetice a fost enunţată în 1686 de Leibnitz (pe baza teoriei elaborate în 1657 de Huygens, Wallis, Wren şi Mariotte).

Primul principiu al termodinamicii a fost formulat pentru prima dată ca enunţare a echivalenţei dintre căldură şi lucru mecanic într-o lucrare din 1832 a lui Carnot, publicată însă postum abia în 1882, când acest principiu era deja larg cunoscut şi acceptat. Echivalenţa dintre căldură şi lucru mecanic apare pentru prima oară explicit în lucrările publicate de Mayer şi de Colding (1842÷1843), mai mulţi savanţi efectuând ulterior cercetări experimentale pentru a determina echivalentul caloric al căldurii. Pe baza lucrărilor anterioare, în special ale lui Joule (din 1843), în 1847 von Helmholtz prezintă public, la Şedinţa Societăţii de fizică din Berlin, principiul întâi al termodinamicii sub forma generalizată de lege universală a naturii şi anume *legea transformării şi conservării energiei*.

Pentru a putea formula enunţurile şi scrie expresiile matematice ale principiului întâi al termodinamicii este necesară introducerea unui nou parametru de stare numit energie internă. În plus, se mai introduce un parametru de stare derivat (entalpia), un parametru de proces specific termodinamicii (căldura) şi mai multe tipuri de lucru mecanic specifice termodinamicii.

## 3.2 Energia internă

Conceptul de *energie* a fost utilizat pe parcursul dezvoltării mecanicii clasice sub denumirea de "*forţă vie*" introdusă de Leibnitz în 1686. Denumirea de ENERGIE a fost dată de Young în 1817.

Prin *energie totală* a unui sistem fizic se înţelege capacitatea acestuia de a acţiona asupra altor sisteme prin diferite forme de interacţiune: mecanică, termică, chimică, electrică, magnetică etc.

Energia totală se notează cu "$E$" şi unitate sa de măsură în Sistemul Internaţional se numeşte Joule (notaţie [J]). Dacă un sistem trece dintr-o stare iniţială 1 intr-o stare finală 2, în care are energiile $E_1$ şi respectiv $E_2$, după care revine în starea iniţială 1, variaţia totală a energiei va fi nulă, deoarece energia revine la valoarea $E_1$. Atunci:

$$\oint \mathrm{d}E = 0 \tag{3.1}$$

adică energia este un parametru de stare.

Energia totală a unui sistem este dată de suma energiilor tuturor subsistemelor care compun sistemul, deci energia totală depinde de masa sistemului, fiind un parametru de stare

extensiv. Se poate defini un parametru de stare intensiv numit *energie specifică masică* (sau pe scurt *energie specifică*) astfel:

$$e = \frac{E}{m}\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right] \tag{3.2}$$

Forma de energie specifică termodinamicii, deci care nu este definită în nici un alt domeniu al ştiinţei, este *energia internă*, notată "*U*". Energia internă este un parametru de stare intensiv care reprezintă capacitatea unui sistem de a interacţiona cu alte sisteme în cadrul unui proces termodinamic Energia internă a fost denumită şi *energie calorică* şi încă se mai utilizează denumirea de *energie termică*.

Conceptul de energie internă a fost introdus de von Helmholtz în 1847, sub forma de energie cinetică şi potenţială a particulelor, în cadrul analizei cinetico-moleculare a principiului întâi al termodinamicii. Acest concept a fost ulterior clar definit de Clausius în 1859, sub denumirea de *conţinut de căldură*, iar denumirea de energie internă a fost dată de Rankine pe la 1860.

Cum energia totală a unui sistem cuprinde toate formele posibile de energie, pentru cazurile întâlnite uzual în termotehnică se poate scrie :

$$E = E_\text{c} + E_\text{p} + U + E_\text{o} \quad [\text{J}] \tag{3.3}$$

unde: $E_\text{c}$ [J] - energia mecanică cinetică;
$E_\text{p}$ [J] - energia mecanică potenţială;
$U$ [J] - energia internă;
$E_0$ [J] - suma tuturor celorlalte forme de energie.

Sau energia specifică masică, respectiv pentru unitatea de masă a sistemului:

$$e = \frac{E}{m} = e_c + e_p + u + e_0\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right] \tag{3.4}$$

unde: $e_\text{c} = E_\text{c}/m$ [J/kg] - energia cinetică specifică;
$e_\text{p} = E_\text{p}/m$ [J/kg] - energia potenţială specifică;
$u = U/m$ [J/kg] - energia internă specifică;
$e_0 = E_0/m$ [J/kg] - suma tuturor celorlalte forme de energie specifică.

Noţiunea de energie internă este legată de structura microscopică a materiei. O parte a energiei interne, numită *energie internă cinetică* (notată $U_\text{cin}$) reprezintă energia cinetică a particulelor care au o mişcare complexă în interiorul sistemului şi anume o deplasare relativă faţă de limitele sistemului datorită interacţiunii cu acestea şi a interacţiunii cu celelalte particule ale sistemului, o mişcare de spin (de rotaţie în jurul axei proprii) şi o mişcare de vibraţie. Deoarece între particulele unui sistem există forţe de legătură (de atracţie şi respectiv de respingere), energia internă asociată acestui câmp de forţe se numeşte *energie internă potenţială* (notată $U_\text{pot}$). O altă parte a energiei interne a sistemului (notată $U_0$) o reprezintă suma energiilor asociate forţelor de legătură din interiorul moleculelor şi atomilor, aceasta rămânând constantă dacă nu se modifică natura chimică a sistemului. În cadrul unui proces termodinamic în care nu au loc reacţii chimice se pot deci modifica numai $U_\text{cin}$ şi $U_\text{pot}$, suma acestora fiind denumită *energie internă sensibilă* (notată $U_\text{sens}$). Atunci se poate scrie:

$$U = U_\text{cin} + U_\text{pot} + U_0 = U_\text{sens} + U_0 \quad [\text{J}] \tag{3.5}$$

Ca parametri de stare intensivi (specifici masici), respectiv pentru o masă unitară:

$$u = u_\text{cin} + u_\text{pot} + u_0 = u_\text{sens} + u_0 \quad [\text{J/kg}] \tag{3.6}$$

Valoarea absolută a energiei interne nu poate fi stabilită decât atribuind o valoare arbitrară energiei interne a sistemului într-o stare de referință. În calculele termodinamice nu interesează valoarea absolută a energiei interne, ci doar variația acesteia în timpul unui proces în care sistemul suferă o transformare $1 \rightarrow 2$:

$$\Delta U = \int_1^2 \mathrm{d}U = U_2 - U_1 \tag{3.7}$$

Pentru un sistem, dat componenta $U_0$ a energiei interne rămâne constantă, deci variază doar energia internă cinetică şi energia internă potențială, adică energia internă sensibilă:

$$\Delta U = \Delta U_{\text{cin}} + \Delta U_{\text{pot}} = \Delta U_{\text{sens}} \tag{3.8}$$

### *3.3 Entalpia*

Constatând că în multe cazuri întâlnite în studiul termodinamicii apare des suma dintre energia internă şi produsul dintre presiune şi volum, în 1869 Kamerlingh a arătat că este convenabil să se utilizeze un nou parametru de stare pe care l-a numit *entalpie* şi l-a notat cu "*H*" (în termotehnică se utilizează şi notația "*I*"), care are aceeaşi unitate de măsură cu energia (Joule - [J]) şi este definit ca:

$$I = H = U + p \cdot V \quad [\text{J}] \tag{3.9}$$

Parametrul de stare intensiv numit *entalpie specifică masică* (sau pe scurt *entalpie specifică*) definit prin raportare la masa sistemului este:

$$i = h = u + p \cdot v \quad [\text{J/kg}] \tag{3.10}$$

Deoarece $U$, $p$ şi $V$ (respectiv $v$) sunt parametri de stare, este evident că şi entalpia (respectiv entalpia specifică) este un parametru de stare. Deşi are ca unitate de măsură Joule, care este unitatea de măsură a energiei, entalpia nu are în general un sens fizic. Ea este doar o notație, o mărime de calcul, folosirea ei fiind avantajoasă deoarece simplifică nu numai scrierea, ci şi calculele, apărând uzual în tabele şi diagrame termotehnice.

Fiind parametru de stare, entalpia are toate proprietățile parametrilor de stare:

$$\begin{cases} \mathrm{d}i = du + \mathrm{d}(p \cdot v) = \mathrm{d}u + p \cdot \mathrm{d}v + v \cdot \mathrm{d}p \\ \oint \mathrm{d}i = 0 \\ \Delta i = \int_1^2 \mathrm{d}i = i_2 - i_1 = (u_2 - u_1) + (p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1) \end{cases} \tag{3.11}$$

### *3.4 Căldura*

Căldura este unul din principalii parametri definiți şi utilizați în studiul termodinamicii. Noțiunile de "căldură" şi "frig" au existat în limbajul comun cu mult timp înainte de dezvoltarea termodinamicii ca ştiință. Cu toate acestea, definirea conceptului de *căldură* în forma sa actuală a fost un proces lung, finalizat abia spre sfârşitul secolului XIX, după dezvoltarea termodinamicii statistice. Utilizarea termenului "căldură" fără o definiție clară şi uneori impropriu, a dus la confuzii de limbaj, dintre care unele s-au perpetuat până în prezent.

Teoria aproape unanim acceptată pentru explicarea proceselor termice observate empiric a fost *teoria caloricului*, elaborată de Lavoisier în 1788. Conform acestei teorii, principiul căldurii, sau caloricul, era considerat un fluid material indestructibil care putea trece de la un corp la altul, fiind un element simplu fundamental al naturii (Petrescu, S. şi Valeria

Petrescu, 1983). Cu toate că teoria caloricului este în prezent depăşită, aceasta a permis dezvoltarea calorimetriei într-o doctrină simplă, coerentă şi eficientă. În plus, unii termeni au rămas în limbajul tehnic actual: calorimetrie, calorimetru, calorie, capacitate calorică etc.

După cum am văzut în cazul experienţelor cu ajutorul cărora s-a introdus parametrul de stare temperatură, între sistemele termodinamice se poate schimba energie fără ca acestea să interacţioneze mecanic, la scară macroscopică. Acest tip de interacţiune, care are loc la scară microscopică, a fost denumit *interacţiune termică*. În urma interacţiunii termice între două sisteme se modifică în general temperatura ambelor sisteme, sau cel puţin a unuia, dacă celălalt sistem are masa mult mai mare, caz în care joacă rolul de *termostat* faţă de sistemul mai mic.

Interacţiunea termică are loc în principal prin transmiterea energiei cinetice prin ciocnire între particulele celor două sisteme şi a peretelui diatermic dintre acestea. Particulele sistemului cu temperatură mai mare au o viteză mai mare de deplasare, deci o energie cinetică mai mare. Prin ciocnire cu particulele peretelui despărţitor, ele cedează o parte din energia lor cinetică particulelor peretelui, care la rândul lor o cedează, tot prin ciocnire, particulelor sistemului cu temperatură mai mică. În consecinţă, se modifică mai ales energia internă cinetică ($U_{cin}$, respectiv $u_{cin}$ pentru unitatea de masă) a celor două sisteme, ceea ce duce si la modificarea temperaturii acestora. Interacţiunea termică încetează după un anumit timp, numit *timp de relaxare*, atunci când temperaturile celor două sisteme devin egale.

Cantitatea de energie schimbată de un sistem prin interacţiune termică se numeşte *căldură*, se notează în general cu litera "$Q$" şi are unitatea de măsură a energiei [J]. Căldura schimbată de unitatea de masă a unui sistem se numeşte *căldură specifică masică*, se notează cu "$q$" şi are unitatea de măsură a energiei specifice masice, deci [J/kg].

În sistemul tehnic de unităţi de măsură, unitatea de măsură pentru căldură este *caloria* (simbolizată [cal]), definită ca fiind căldura necesară pentru a modifica temperatura unui gram de apă între 19,5°C şi 20,5°C. În 1948, la A IX-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi, *caloria* a fost definită ca fiind exact egală cu 4,1868 J, valoare adoptată şi la a V-a Conferinţă Internaţională asupra Proprietăţilor Aburului din 1950 de la Londra şi acceptată şi în prezent.

Trebuie remarcat faptul că sintagma "*cantitate de căldură*" este de evitat, fiind un pleonasm, deoarece căldura este prin definiţie o cantitate de energie.

Căldura nu este un parametru de stare. Ea nu defineşte starea unui sistem şi nu depinde de stările extreme (iniţială şi finală) ale transformării suferite de sistem în timpul unui proces care are loc cu schimb de căldură, ci de modul în care se desfăşoară procesul, respectiv de stările intermediare prin care trece sistemul (de *drumul transformării*). În consecinţă, căldura este un parametru de proces, deoarece caracterizează natura procesului şi de altfel are sens numai în cazul şi pe durata unui proces de interacţiune termică.

Ca orice parametru de proces, căldura nu acceptă diferenţială totală. În cazul unui proces elementar, în timpul căruia un sistem interacţionează termic cu un alt sistem, *căldura elementară* schimbată se notează $\delta Q$, iar *căldura elementară specifică masică* se notează $\delta q$.

Într-un proces finit, în timpul căruia sistemul suferă o transformare $1 \rightarrow 2$, căldura totală schimbată este practic egală cu suma tuturor căldurilor elementare schimbate în timpul tuturor proceselor elementare care compun procesul finit considerat şi se scrie:

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q \tag{3.12}$$

Spre deosebire de parametrii de proces, care pe parcursul unei transformări finite suferă o **variaţie** finită, căldura totală schimbată pe parcursul unui proces finit este o **cantitate** finită. Integrala din relaţia 3.12 are sensul unei sume infinite, iar simbolul integralei este şi el diferit faţă de cel utilizat în cazul parametrilor de stare, având limitele de integrare notate în dreptul (sau uneori chiar la stânga) semnului integralei, nu la dreapta acestuia.

S-a constatat experimental că, în cazul unui proces elementar, căldura elementară $\delta Q$ schimbată de sistem este proporţională cu masa $m$ a sistemului şi cu variaţia elementară a temperaturii d$T$, conform relaţiei de mai jos, numită şi *ecuaţia calorimetriei*:

$$\delta Q = m \cdot c \cdot \mathrm{d}T \tag{3.13}$$

Constanta de proporţionalitate $c$ se numeşte *capacitate calorică specifică masică*, sau *capacitate termică specifică masică* (sau uneori, impropriu, *căldură specifică*), relaţia sa de definiţie în formă diferenţială şi unitatea sa de măsură rezultând din ecuaţia calorimetriei:

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{K}}\right] \text{ sau } \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot {}^{\circ}\mathrm{C}}\right] \tag{3.14}$$

Unitatea de măsură a capacităţii calorice se poate raporta la Kelvin sau la grad Celsius deoarece la numitorul relaţiei de definiţie apare varianta elementară a temperaturii d$T$, adică o diferenţă de temperatură care are aceeaşi valoare atât în scara Kelvin, cât şi în scara Celsius.

Se poate defini *capacitatea calorică totală* a unui sistem de masă $m$:

$$C = c \cdot m \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\right] \text{ sau } \left[\frac{\mathrm{J}}{{}^{0}\mathrm{C}}\right] \tag{3.15}$$

Ca sens fizic, capacitatea calorică specifică masică reprezintă căldura pe care trebuie să o schimbe o masă unitară dintr-un anumit sistem pentru a-şi modifica temperatura cu un grad Celsius, sau cu un Kelvin. Capacitatea calorică specifică masică este deci o caracteristică de material, ea având valori diferite pentru substanţe diferite. În general capacităţile calorice specifice ale materialelor nu sunt constante, ele depinzând în principal de temperatură.

Din ecuaţia calorimetriei se observă că, deoarece masa şi capacitatea calorică specifică sunt numere pozitive, $\delta Q$ are acelaşi semn cu d$T$. Aceasta înseamnă că dacă sistemul primeşte căldură, temperatura lui creşte (d$T > 0$, deci $\delta Q > 0$) şi invers.

### *3.5 Lucrul mecanic*

Noţiunea de *lucru mecanic* a fost introdusă în 1826 de Poncelet pentru mărimea definită matematic în mecanică prin produsul scalar dintre vectorul forţă şi vectorul deplasare:

$$\delta L = \mathrm{d}\vec{F} \cdot \mathrm{d}\vec{r} \tag{3.16}$$

unde: $\delta L$ - lucrul mecanic elementar;
$\mathrm{d}\vec{F}$ - vectorul forţă;
$\mathrm{d}\vec{r}$ - vectorul deplasare.

Un sistem termodinamic poate interacţiona mecanic, la scară macroscopică, cu un alt sistem sau cu mediul exterior. Cantitatea de energie schimbată prin interacţiune mecanică se numeşte *lucru mecanic*, se notează cu $L$ şi are unitatea de măsură [J].

În sistemul tehnic, unitatea de măsură pentru lucrul mecanic este *kilogram forţă metru* (simbolizat [kgf·m]), definit ca fiind lucrul mecanic necesar pentru a ridica cu 1 m o greutate de 1 kgf, deci un corp cu masa de 1 kg aflat în câmpul gravitaţional terestru.

Ca şi căldura, lucrul mecanic există numai în cadrul unui proces, deci depinde de drumul transformării, fiind un parametru de proces. *Lucrul mecanic elementar* schimbat de un sistem într-un proces elementar se notează $\delta L$. În cazul unui proces finit, în care sistemul suferă o transformare $1 \rightarrow 2$, lucrul mecanic total schimbat de sistem este suma tuturor lucrurilor mecanice elementare şi se notează:

$$L_{12} = \int_1^2 \delta L \quad [\mathrm{J}] \tag{3.17}$$

Lucrul mecanic este un parametru de proces extensiv. Se poate defini *lucrul mecanic specific masic*, ca parametru intensiv, prin raportare la masa sistemului:

$$l_{12} = \frac{L_{12}}{m} = \int_1^1 \frac{\delta L}{m} = \int_1^2 \delta l \tag{3.18}$$

În termodinamică se definesc trei tipuri diferite de lucru mecanic, în funcție tipurile sistemelor şi de condițiile particulare în care are loc interacțiunea mecanică.

### 3.5.1 Lucrul mecanic exterior (al transformării)

Considerăm un sistem închis şi izolat termic (adiabatic). Sistemul este format dintr-un gaz închis de un piston într-un cilindru (figura 3.1). Considerăm că pistonul închide etanş cilindrul, că se poate deplasa fără frecare pe oglinda cilindrului şi că deplasarea pistonului se poate face cu o viteză infinit mică, deci într-un timp infinit lung. În aceste condiții, orice transformare poate fi considerată cvasistatică.

Lucrul mecanic schimbat de un sistem închis prin interacțiune mecanică cu mediul înconjurător, proces în timpul căruia sistemul suferă o transformare, se numeşte *lucru mecanic exterior* sau *lucru mecanic al transformării*.

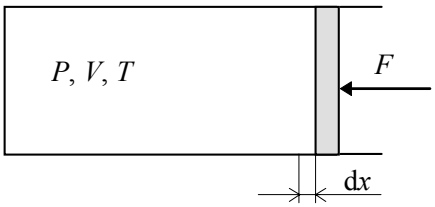


Figura 3.1: Sistem închis

Pentru a deplasa pistonul pe o distanță elementară d$x$ în sensul comprimării gazului, asupra pistonului trebuie să acționeze din exterior o forță $F$. Neglijând infiniții mici de ordin superior, se poate considera că în urma acestei transformări elementare presiunea rămâne constantă, iar lucrul mecanic exterior elementar efectuat asupra sistemului este:

$$\delta L = F \cdot \mathrm{d}x \tag{3.19}$$

Notând cu $A$ aria suprafeței frontale a pistonului, se cunoaşte din mecanică definiția presiunii ca fiind raportul dintre forță şi aria suprafeței asupra căreia aceasta se exercită:

$$p = \frac{F}{A} \tag{3.20}$$

Înlocuind în relația 3.19 expresia forței rezultată din relația de definiție a presiunii şi observând că produsul dintre aria suprafeței frontale a pistonului ($A$ [m$^2$]) şi deplasarea elementară d$x$ reprezintă volumul elementar d$V$, respectiv modificarea elementară a volumului sistemului, se obține forma diferențială a relației de definiție a lucrului mecanic exterior:

$$\delta L = p \cdot A \cdot \mathrm{d}x = p \cdot \mathrm{d}V \tag{3.21}$$

Pentru un proces finit reversibil, în cadrul căruia sistemul suferă o transformare cvasistatică 1→2, lucrul mecanic exterior schimbat de sistem este:

$$L_{12} = \int_1^2 \delta L = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}V \tag{3.22}$$

iar lucrul mecanic exterior specific masic este:

$$l_{12} = \frac{L}{m} = \int_1^2 \delta l = \int_1^2 \frac{\delta L}{m} = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}\left(\frac{V}{m}\right) = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}v \tag{3.23}$$

Relațiile 3.21 şi 3.22 pot fi integrate numai dacă se cunoaşte funcția de variație a presiunii cu volumul, deci dacă se cunoaşte ecuația termică de stare a sistemului respectiv. Aceste relații pot fi integrate direct numai în cazul particular al unei transformări în timpul căreia presiunea sistemului rămâne constantă, caz în care se obține:

$$L_{12}\big|_{p=\mathrm{ct.}} = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}V = p \cdot \left(V_2 - V_1\right)\big|_{p=\mathrm{ct.}} \tag{3.24}$$

şi respectiv:

$$l_{12}\big|_{p=\mathrm{ct.}} = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}v = p \cdot \left(v_2 - v_1\right)\big|_{p=\mathrm{ct.}} \tag{3.25}$$

Transformarea 1→2 fiind cvasistatică, aceasta poate fi reprezentată într-o diagramă *p*-*v* ca o curbă continuă (figura 3.2).

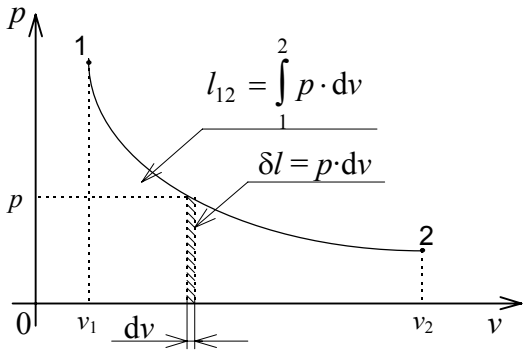



Figura 3.2: Reprezentarea lucrului mecanic exterior specific masic în diagrama *p*-*v*

Pentru o transformare elementară, lucrul mecanic exterior elementar este reprezenta în diagrama *p*-*v* de aria unui dreptunghi de lățime d*v* şi înălțime *p* (constant). Lucrul mecanic exterior total este egal cu aria cuprinsă între curba transformării şi abscisă (axa volumelor), respectiv aria ($v_1 12 v_2$). Se poate observa grafic că dacă transformarea are loc pe un alt drum, atunci $l_{12}$ va avea altă valoare, deci este evident că lucrul mecanic exterior depinde de drumul transformării, deci de modul în care se desfăşoară procesul, fiind un parametru de proces şi nu un parametru de stare. Deoarece în diagrama *p*-*v* se poate reprezenta grafic lucrul mecanic sub forma unei suprafețe, această diagramă se mai numeşte *diagramă mecanică*.

### 3.5.2 Lucrul mecanic de deplasare (de dislocare)

Considerăm un sistem termodinamic deschis şi izolat adiabatic, prin care circulă un fluid fără a suferi o transformare termodinamică. Un exemplu este prezentat în figura 3.3 şi anume o conductă cilindrică cu pereți adiabatici de secțiune constantă, prin care curge un fluid. Sistemul este delimitat de două frontiere imaginare (secțiunile transversale 1-1 şi 2-2) şi o frontieră reală (peretele interior al conductei între aceste secțiuni). Considerăm că curgerea are loc fără frecare şi fără schimb de căldură cu mediul înconjurător, deci sistemul nu suferă o transformare termodinamică.

Pentru a înlocui toată cantitate de fluid aflată în volumul de control la un moment dat, stratul de fluid aflat pe secțiunea 1-1 (în afara sistemului considerat) trebuie să se deplaseze până în secțiunea 2-2, deci pe distanța *x*. Se poate considera că, pentru a se putea deplasa, fluidul din amonte acționează ca un piston asupra celui din aval.

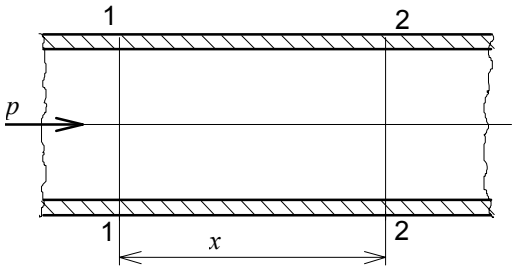



Figura 3.3: Sistem deschis

În concluzie, lucrul mecanic consumat pentru deplasarea masei de fluid aflate la un moment dat într-un sistem deschis, numit *lucru mecanic de deplasare* sau *lucru mecanic de dislocare* şi notat $L_d$, este:

$$L_d = F{\cdot}x = p{\cdot}A{\cdot}x = p{\cdot}V \quad [J]$$

iar pentru o masă unitară (*lucrul mecanic de deplasare specific masic*):

$$l_d = L/m = p{\cdot}v \quad [J/kg]$$

Formele diferenţiale ale relaţiilor de definiţie rezultă evident din relaţiile 3.26 şi 3.27:

$$\delta L_d = \mathrm{d}\left(p \cdot V\right) = p \cdot \mathrm{d}V + V \cdot \mathrm{d}p \tag{3.28}$$

$$\delta l_d = \mathrm{d}\left(p \cdot v\right) = p \cdot \mathrm{d}v + v \cdot \mathrm{d}p \tag{3.29}$$

Fiind produsul a doi parametrii de stare ($p$ şi $V$, respectiv $v$), lucrul mecanic de deplasare are expresia matematică a unui parametru de stare. Ca sens fizic, lucrul mecanic de deplasare este un parametru de stare numai în cazul în care reprezintă cantitatea de energie introdusă cu unitatea de masă de substanţă în sistem (când se numeşte *lucru mecanic de admisie* şi se notează $l_{ad}$) şi respectiv evacuată cu unitatea de masă de substanţă din sistem (când se numeşte *lucru mecanic de evacuare* şi se notează $l_{ev}$).

### 3.5.3 Lucrul mecanic tehnic

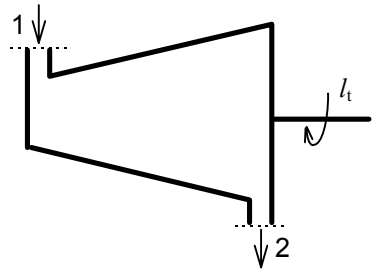



Figura 3.4: Sistem deschis în care fluidul de lucru suferă o transformare

Considerăm un sistem termodinamic deschis prin care curge un fluid. Sistemul este izolat adiabatic, iar fluidul de lucru suferă în interiorul sistemului o transformare din starea 1, cu care intră în sistem, până în starea 2, cu care iese din sistem. Multe din maşinile termice utilizate în practică sunt sisteme de acest tip. Ca exemplu, în figura 3.4 este reprezentată o maşină termică motoare şi anume o turbină.

În turbină intră un fluid cu starea 1 ($p_1$, $v_1$, $T_1$), care curge printre paletele turbinei şi se destinde, ieşind cu starea 2 ($p_2$, $v_2$, $T_2$). În general $p_2 < p_1$ şi $v_2 > v_1$. În interiorul turbinei, fiecare unitate de masă de fluid de lucru produce un lucrul mecanic exterior ($l_{12}$) şi consumă un lucru mecanic de deplasare ($l_{d12}$) pentru a curge prin turbină de la secţiunea de intrare până la secţiunea de ieşire.

Lucrul mecanic utilizabil în afara sistemului, sau lucrul mecanic furnizat la arborele turbinei, se numeşte *lucru mecanic tehnic*, se notează cu $L_t$ şi are unitatea de măsură [J]. Lucrul mecanic furnizat la arborele turbinei de unitatea de masă de fluid de lucru se numeşte *lucru mecanic tehnic specific masic*, se notează cu $l_t$ şi are unitatea de măsură [J/kg].

Considerăm un proces elementar prin care trece o masă unitară de fluid de lucru în interiorul maşinii. Prin destindere, fluidul de lucru produce lucrul mecanic exterior specific elementar $\delta l$. Din acesta, o parte este consumat pentru deplasarea în interiorul maşinii sub formă de lucru mecanic de deplasare specific elementar $\delta l_d$. Suma algebrică a acestora este lucrul mecanic tehnic elementar specific disponibil la arborele maşinii $\delta l_t$. Utilizând relaţiile de definiţie 3.21 şi 3.29, rezultă:

$$\delta l_t = \delta l - \delta l_d = p\cdot dv - d(p\cdot v) = p\cdot dv - p\cdot dv - v\cdot dp$$

Astfel, forma diferențială a relației de definiție a lucrului mecanic tehnic specific este:

$$\delta l_t = - v\cdot dp \tag{3.30}$$

Pentru procesul finit între stările 1 şi 2 lucrul mecanic tehnic specific masic furnizat la arborele turbinei de unitatea de masă de fluid de lucru este :

$$l_{t12} = \int_1^2 \delta l = -\int_1^2 v\cdot dp \tag{3.31}$$

Relația 3.31 poate fi integrată numai dacă se cunoaşte funcția de variația a volumului sdpecific cu presiunea, deci dacă se cunoaşte ecuația termică de stare a fluidului de lucru. Ea poate fi integrată direct numai în cazul particular când volumul specific rămâne constant, adică:

$$l_{t12}\Big|_{v=ct.} = -\int_1^2 v\cdot dp = -v\cdot\left(p_2 - p_1\right)\Big|_{v=ct.} = v\cdot\left(p_1 - p_2\right)\Big|_{v=ct.} \tag{3.32}$$

Se mai observă că:

$$l_{t12} = \int_1^2 \delta l - \int_1^2 \delta l_d = \int_1^2 p\cdot dv - \int_1^2 d\left(p\cdot v\right) = l_{12} - \left(p_2\cdot v_2 - p_1\cdot v_1\right) \tag{3.33}$$

Transformarea 1→2 fiind cvasistatică, aceasta poate fi reprezentată într-o diagramă *p*-*v* ca o curbă continuă (figura 3.5). Pentru o transformare elementară, lucrul mecanic tehnic elementar este reprezenta în diagrama *p*-*v* de aria unui dreptunghi de lățime d*p* şi înălțime *v* (constant). Lucrul mecanic tehnic specific total schimbat în transformarea 1→2 este egal cu aria cuprinsă între curba transformării şi ordonată (axa presiunilor), respectiv aria ($p_1 12 p_2$). Se poate observa grafic că dacă transformarea are loc pe un alt drum, atunci $l_{t12}$ va avea altă valoare, deci este evident că şi lucrul mecanic tehnic depinde de drumul transformării, fiind un parametru de proces.

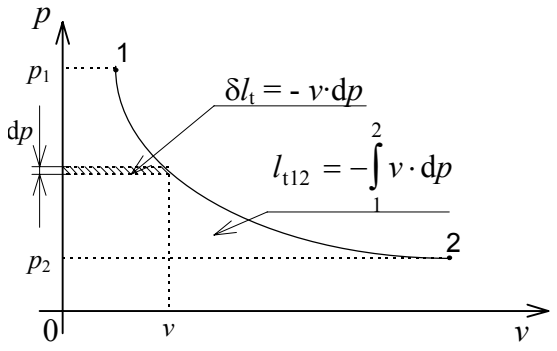



Figura 3.5: Reprezentarea lucrului mecanic tehnic specific masic în diagrama *p*-*v*

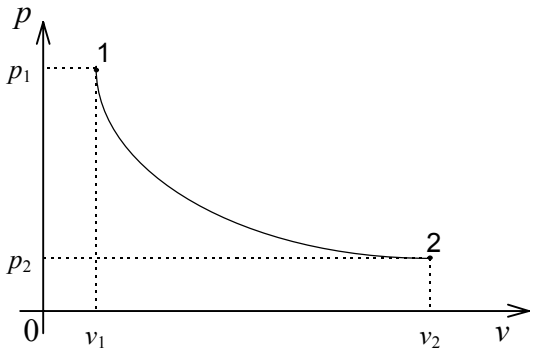



Figura 3.6: Reprezentarea grafică a lucrurilor mecanice specifice masice în diagrama *p*-*v*

În diagrama *p*-*v* din figura 3.6 sunt reprezentate toate lucrurile mecanice specifice din relația 3.33 pentru o transformare finită 1→2. La $l_{12}$ = aria ($v_1 12 v_2$) se adaugă dreptunghiul $p_1\cdot v_1$ = aria ($0 p_1 1 v_1 0$) şi se scade dreptunghiul $p_2\cdot v_2$ = aria ($0 p_2 2 v_2 0$), obținându-se astfel $l_{t12}$ = aria ($p_1 12 p_2$).

## 3.6 Enunțuri ale principiului întâi al termodinamicii

Principiul întâi al termodinamicii a fost enunțat pentru prima oară în 1832 de către Nicolas Sadi Carnot sub forma echivalenței dintre căldură şi lucru mecanic. Lucrarea sa a fost însă publicată postum abia în 1882, când principiul întâi al termodinamicii era deja recunoscut ca lege fundamentală a naturii.

În 1842 Julius Robert Mayer publică pentru prima oară în mod explicit primul principiu al termodinamicii tot ca echivalență între căldură şi lucru mecanic ca forme de transmitere a energiei şi ridică la rang de lege generală a proceselor termice *legea conservării forței vii* din mecanică. În 1847 H. von Helmholtz a enunțat pentru prima oară *legea generală a conservării energiei*.

În 1865 Rudolf Clausius a reformulat (şi numerotat) principiile întâi şi al doilea ale termodinamicii, dând principiului întâi celebrul enunț: "*Energia universului este constantă*".

Prima formulare, restrânsă, a fost specifică sistemului tehnic de unități de măsură şi afirma că întotdeauna căldura are un echivalent unic în lucrul mecanic, acestea putându-se transforma reciproc din una în alta conform unei relații de echivalență de forma :

$$Q[\ \text{kcal}] = \text{A} \cdot L\ \left[\text{kgf} \cdot \text{m}\right] \tag{3.34}$$

Pentru o lungă perioadă de timp, problema principală a constat în determinarea experimentală a raportului de echivalență, respectiv a constantei A. Valoarea acceptată astăzi este A = 427 kcal/kgf·m. Atunci relația de echivalență dintre unitățile de măsură este:

$$1\ \text{kcal}\ =\ 427\ \text{kgf} \cdot \text{m}\ =\ 427 \cdot 9{,}80665\ \ \text{N} \cdot \text{m}\ =\ 4186{,}8\ \ \text{J} \tag{3.35}$$

O enunțare generală a principiului întâi al termodinamicii care exprimă conservarea energiei este: "*Energia unui sistem termodinamic izolat este constantă*". De aici se poate ajunge la formularea specifică termotehnicii şi anume: "*Un perpetuum mobile de speța (sau de ordinul) întâi este imposibil*", adică nu poate exista o maşină termică motoare care să producă o anumită formă de energie fără a consuma o cantitate egală din alte forme de energie.

În 1900 Max Planck, studiind radiația electromagnetică a corpului negru, introduce *cuantificarea energiei*, demonstrând că energia nu poate varia continuu, ci doar discret, în multipli de *cuante de energie* "ε" ($\varepsilon = h \cdot \nu$, respectiv energia fotonului). În 1902 Gibbs a publicat *Mecanica statistică*, aceasta fiind şi în prezent baza *statisticii cuantice*. S-a produs astfel prima revoluție în fizică şi mai ales în *principiul conservării energiei*. Aceasta a fost urmată la scurt timp, în 1905, de o a doua revoluție, cauzată de *Teoriei relativității restrânse* elaborată de Albert Einstein, în cadrul căreia *principiul conservării energiei* a fost unit cu *principiul conservării masei*, pe baza celebrei relații de echivalență între masă şi energie:

$$E = m \cdot c^2 \tag{3.36}$$

unde: $c = (2{,}99776 \pm 0{,}00004) \cdot 10^8$ m/s - viteza luminii în vid.

La vitezele utilizate în practică, neglijabile în comparație cu viteza luminii, efectele relativiste sunt neglijabile, masa rămâne practic constantă, deci *principiul conservării energiei* este valabil (ca un caz particular).

## 3.7 Exprimarea matematică a principiului I al termodinamicii pentru sisteme închise

Consideră un sistem termodinamic închis oarecare. Conform principiului întâi, dacă sistemul este izolat, deci dacă nu schimbă energie prin nici un tip de interacțiune, atunci energia

lui internă rămâne constantă, adică variația acesteia este nulă atât pentru un proces elementar, cât şi pentru un proces finit. Aceste afirmații se exprimă matematic prin relațiile:

$$U = \text{const.} \quad \Leftrightarrow \quad \mathrm{d}U = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U = 0 \tag{3.37}$$

Un sistem închis dar neizolat poate schimba energie cu mediul înconjurător prin mai multe tipuri de interacțiuni, dintre care în cadrul termodinamicii se studiază în principal cele termice şi mecanice. Cantitățile de energie primite sau cedate sub formă de căldură şi lucrul mecanic produc modificarea energiei interne a sistemului. Pentru exprimarea matematică a tuturor cazurilor posibile ar fi necesare patru relații matematice, care să evidențieze faptul că sistemul primeşte sau cedează căldură şi lucru mecanic respectiv toate variantele posibile din relația:

$$\Delta U = \pm Q \pm L$$

Studiind însă relațiile de definiție, se constată că atât căldura, cât şi lucrul mecanic nu sunt întotdeauna cantități pozitive, ci pot avea şi valori negative.

Din ecuația calorimetriei (3.13) se observă că dacă un sistem primeşte căldură şi temperatura sa creşte ($\mathrm{d}T > 0$), atunci căldura are valoare pozitivă ($\delta Q > 0$), deoarece masa şi capacitatea calorică specifică pot avea numai valori pozitive. Dacă sistemul cedează căldură şi temperatura sa scade ($\mathrm{d}T < 0$), atunci căldura are valoare negativă ($\delta Q < 0$).

Din relația de definiție a lucrului mecanic exterior (3.21) se observă că acesta este pozitiv ($\delta L > 0$) atunci când sistemul se destinde şi volumul său creşte ($\mathrm{d}V > 0$), deci atunci când sistemul efectuează lucru mecanic asupra mediului ambiant, adică atunci când sistemul cedează o parte din energia sa internă mediului ambiant sub formă de lucru mecanic. Dacă mediul ambiant efectuează lucru mecanic asupra sistemului, producând comprimarea acestuia, deci scăderea volumului ($\mathrm{d}V < 0$), atunci lucrul mecanic exterior are valoare negativă ($\delta L < 0$). Analog, din relația de definiție a lucrului mecanic tehnic (3.30) se observă că şi acesta este pozitiv atunci când este efectuat de sistem asupra mediului ambiant şi este negativ atunci când este efectuat de mediul ambiant asupra sistemului.

Ținând cont de semnele căldurii şi lucrului mecanic, pentru o transformare finită $1 \rightarrow 2$ în timpul căreia un sistem schimbă cu mediul ambiant căldura $Q_{12}$ şi lucrul mecanic exterior $L_{12}$, principiul întâi se poate exprima matematic printr-o singură relație şi anume:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{12} - L_{12} \quad [\mathrm{J}] \tag{3.38}$$

Scrisă în această formă, relația 3.38 evidențiază clar faptul că variația parametrului de stare energie internă este cauzată de parametrii de proces căldură şi lucru mecanic.

Ca parametrii intensivi, respectiv pentru o masă unitară, se poate scrie:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = q_{12} - l_{12} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\right] \tag{3.39}$$

Pentru un proces elementar, în timpul căruia unitatea de masă a sistemului schimbă căldura elementară specifică $\delta q$ şi lucrul mecanic specific elementar $\delta l$, variația elementară a energiei interne specifice este:

$$\mathrm{d}u = \delta q - \delta l = \delta q - p \cdot \mathrm{d}v \tag{3.40}$$

Din relația de definiție a entalpiei în formă diferențială, respectiv:

$$\mathrm{d}i = \mathrm{d}u + \mathrm{d}(p \cdot v) = \mathrm{d}u + p \cdot \mathrm{d}v + v \cdot \mathrm{d}p$$

înlocuind variația elementară a energiei interne specifice ($\mathrm{d}u$) din relația 3.40, rezultă:

$$\mathrm{d}i = \delta q - p\cdot \mathrm{d}v + p\cdot \mathrm{d}v + v\cdot \mathrm{d}p$$

deci, cu relația de definiție a lucrului mecanic tehnic elementar (3.30):

$$\mathrm{d}i = \delta q + v\cdot \mathrm{d}p = \delta q - \delta l_{\mathrm{t}} \tag{3.41}$$

Pentru o transformare finită 1→2 forma integrală a relației 3.41 este:

$$\Delta i = i_2 - i_1 = q_{12} - l_{\mathrm{t}12} \tag{3.42}$$

În cazul în care în timpul procesului apar pierderi datorate forțelor de frecare, o parte din energia internă va fi consumată sub formă de lucru mecanic de frecare (pentru masă unitară lucru mecanic de frecare specific masic $l_{\mathrm{f}}$). Lucru mecanic de frecare reprezintă întotdeauna o pierdere pentru sistem (indiferent de sensul în care acesta schimbă energie prin alte tipuri de interacțiuni) şi în final este disipat sub formă de căldură în mediul ambiant. Formele diferențiale şi integrale ale expresiilor matematice ale principiului întâi în mărimi intensive devin:

$$\mathrm{d}u = \delta q - \delta l - \left|\delta l_{\mathrm{f}}\right| \tag{3.43}$$

$$\mathrm{d}i = \delta q - \delta l_{\mathrm{t}} - \left|\delta l_{\mathrm{f}}\right| \tag{3.44}$$

$$\Delta u = u_2 - u_1 = q_{12} - l_{12} - \left|l_{\mathrm{f}12}\right| \tag{3.45}$$

$$\Delta i = i_2 - i_1 = q_{12} - l_{\mathrm{t}12} - \left|l_{\mathrm{f}12}\right| \tag{3.46}$$

## *3.8 Exprimarea matematică a principiului I al termodinamicii pentru sisteme deschise*

Considerăm un sistem deschis alcătuit dintr-o maşină termică motoare, de exemplu o turbină (figura 3.7), în care se destinde o masă unitară de fluid de lucru.

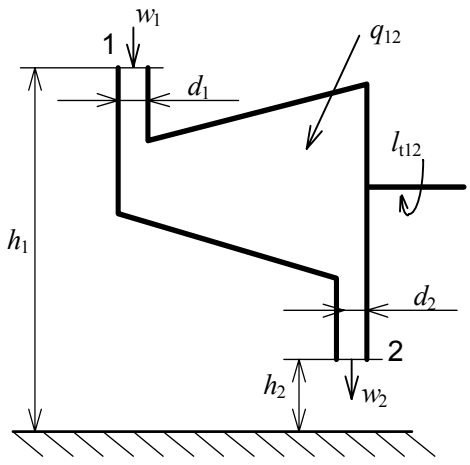



Figura 3.7: Maşină termică funcționând ca sistem deschis

Turbina este alimentată la înălțimea $h_1$ cu fluid de lucru cu starea 1 ($p_1$, $v_1$, $T_1$), care curge cu viteza $w_1$ prin conducta de admisie cu diametrul $d_1$. În interiorul turbinei, fluidul de lucru se destinde până la starea 2 ($p_2$, $v_2$, $T_2$), cu care este evacuat cu viteza $w_2$ prin conducta de evacuare cu diametrul $d_2$ şi părăseşte sistemul la înălțimea $h_2$. În timpul destinderii în turbină, fluidul de lucru produce la arbore lucrul mecanic tehnic $l_{\mathrm{t}12}$ şi mai poate primi căldura $q_{12}$.

Conform principiului întâi al termodinamicii, cantitățile de energie schimbate cu mediul ambiant prin diferite tipuri de interacțiuni produc modificarea energiei sistemului. Energia totală a fluidului de lucru într-o stare oarecare este compusă din energia cinetică ($e_{\mathrm{c}}$), energia potențială ($e_{\mathrm{p}}$), energia internă ($u$) şi toate celelalte forme de energie care nu se modifică ($e_0$), deci pentru unitatea de masă:

$$e = \frac{w^2}{2} + g\cdot h + u + e_0 \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\right]$$

Variația energiei totale specifice ($\Delta e$) între stările 1 şi 2 este dată de variația energiei cinetice, a energiei potențiale şi a energiei interne. Toate celelalte forme de energie a căror sumă este $e_0$ rămân constante:

$$\Delta e = e_2 - e_1 = \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g \cdot \left(h_2 - h_1\right) + \left(u_2 - u_1\right) \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\right] \tag{3.47}$$

Variația energiei specifice (parametru de stare) este cauzată de schimbul de energie cu mediul ambiant prin interacțiune termică şi mecanică, deci de cantitățile de energie schimbate sub formă de căldură şi lucrul mecanic (parametri de proces). Sistemul schimbă căldura $q_{12}$ produce la arborele maşinii lucrul mecanic tehnic $l_{t12}$. În plus, el primeşte energie asociată cu fiecare kilogram de fluid de lucru introdus în sistem sub forma unui lucru mecanic de admisie ($l_{ad}$) şi consumă un lucru mecanic de deplasare pentru evacuarea fluidului din sistem, numit lucru mecanic de evacuare ($l_{ev}$), pierzând practic energia conținută de fiecare kilogram de fluid de lucru evacuat.

$$\Delta e = q_{12} - l_{t12} + l_{ad} - l_{ev} = q_{12} - l_{t12} + p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\right] \tag{3.48}$$

Egalând relațiile 3.47 şi 3.48, rezultă:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g \cdot \left(h_2 - h_1\right) + \left(u_2 - u_1\right) = q_{12} - l_{t12} + \left(p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2\right)$$

Separând parametrii de stare de parametrii de proces şi grupând convenabil termenii:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g \cdot \left(h_2 - h_1\right) + \underbrace{\left(u_2 + p_2 \cdot v_2\right)}_{i_2} - \underbrace{\left(u_1 + p_1 \cdot v_1\right)}_{i_1} = q_{12} - l_{t12}$$

Remarcând apariția relațiilor de definiție ale entalpiei şi utilizând această notație, se obține expresia matematică a principiului întâi în forma integrală:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g \cdot \left(h_2 - h_1\right) + \left(i_2 - i_1\right) = q_{12} - l_{t12} \tag{3.49}$$

În multe cazuri întâlnite în practică, variațiile energiei cinetice şi potențiale sunt neglijabile în raport cu variația entalpiei. În plus, pentru învingerea forțelor de frecare în timpul funcționării se consumă un lucru mecanic de frecare. În aceste condiții, forma integrală a expresiei matematice a principiului întâi al termodinamicii devine:

$$\Delta i = i_2 - i_1 = q_{12} - l_{t12} - \left|l_{f12}\right| \tag{3.50}$$

Formele diferențiale ale relațiilor 3.49 şi 3.50 sunt, evident:

$$\mathrm{d}\left(\frac{w^2}{2}\right) + g \cdot \mathrm{d}h + \mathrm{d}i = \delta q - \delta l_t \tag{3.51}$$

$$\mathrm{d}i = \delta q - \delta l_t - \left|\delta l_f\right| \tag{3.52}$$

### 3.9 Forma generală a ecuațiilor calorice de stare

Prin convenție, energia internă şi entalpia se numesc parametri calorici de stare, ambii având unitatea de măsură a energiei şi variația lor fiind provocată de schimbul de energie cu mediul ambiant. Fiind parametri de stare, conform postulatului de stare, pot fi exprimați în funcție de doi parametri de stare independenți. O relație funcțională între un parametru caloric de stare şi doi parametri termici de stare independenți se numeşte *ecuație calorică de stare*. În general energia internă se exprimă în funcție de volum şi temperatură, iar entalpia în funcție de presiune şi temperatură. Ca parametri intensivi, cele două ecuații calorice de stare utilizate de obicei sunt:

$$\begin{cases} u = u(v,T) \\ i = i(p,T) \end{cases} \tag{3.53}$$

Deoarece toți parametrii din ecuațiile calorice de stare sunt parametri de stare, aceştia acceptă diferențială totală. Ecuațiile calorice de stare pot fi atunci scrise sub forma diferențială:

$$\begin{cases} \mathrm{d}u = \left(\dfrac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot \mathrm{d}v + \left(\dfrac{\partial u}{\partial T}\right)_v \cdot \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}i = \left(\dfrac{\partial i}{\partial p}\right)_T \cdot \mathrm{d}p + \left(\dfrac{\partial i}{\partial T}\right)_p \cdot \mathrm{d}T \end{cases} \tag{3.54}$$

Dacă o masă unitară dintr-un sistem oarecare suferă o transformare la volum constant, conform principiului întâi al termodinamicii căldura schimbată într-un proces elementar este:

$$\delta q = \mathrm{d}u + \delta l = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \cdot \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \cdot \mathrm{d}v$$

Transformarea având loc la volum constant, d$v$ = 0 şi rezultă:

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \cdot \mathrm{d}T = c_v \cdot \mathrm{d}T$$

Prin definiție variația energiei interne în raport cu temperatura la volum constant se notează $c_v$ şi se numeşte capacitate calorică specifică masică la volum constant:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{K}}\right] \quad \text{sau} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot {}^\circ\mathrm{C}}\right] \tag{3.55}$$

Analog, în cazul unei transformări la presiune constantă:

$$\delta q = \mathrm{d}i + \delta l_{\mathrm{t}} = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \cdot \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T - v\right] \cdot \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \cdot \mathrm{d}T = c_p \cdot \mathrm{d}T$$

Prin definiție, variația entalpiei în raport cu temperatura la presiunea constantă se notează $c_p$ şi se numeşte capacitate calorică specifică masică la presiune constantă:

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{K}}\right] \quad \text{sau} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot {}^\circ\mathrm{C}}\right] \tag{3.56}$$

În cazul lichidelor şi solidelor, datorită incompresibilității, nu există o diferență între $c_v$ şi $c_p$ şi se consideră o singură capacitate calorică specifică masică, notată $c$.

# 4. GAZUL IDEAL

În urma experienţelor cu termometrele cu gaz la volum constant s-a constatat că la presiuni foarte mici, tinzând spre zero, toate gazele tind să se comporte în acelaşi fel. Pe baza acestor consideraţii s-a introdus noţiunea de gaz ideal.

Gazul ideal este un gaz omogen şi izotrop ale cărui molecule **nu au** volum propriu şi între ele **nu există** forţe de interacţiune.

Gazul ideal este un concept teoretic, el nu există în realitate, dar toate gazele reale tind să se comporte la fel cu gazul ideal (respectând aceleaşi legi), atunci când presiunea lor tine spre zero, deoarece în acest caz volumul ocupat de gaz este foarte mare în comparaţie cu volumul propriu al moleculelor (care devine astfel **neglijabil**), iar distanţele dintre molecule cresc foarte mult şi forţele de interacţiune dintre ele devin ce asemenea **neglijabile**.

## *4.1 Legile gazelor ideale*

### 4.1.1 Legea Boyle - Mariotte

În 1661 Boyle a descoperit experimental şi în 1679 Mariotte a verificat mai exact şi a confirmat că, pentru un gaz ideal, în toate stările posibile de pe o izotermă dată, produsul dintre presiune şi volum este constant, adică:

$$\left(p \cdot V\right)_{T=\text{ const.}} = \text{const.} \tag{4.1}$$

Pentru două stări oarecare 1 şi 2 de pe aceeaşi izotermă:

$$\left(p_1 \cdot V_1\right)_{T=\text{ const.}} = \left(p_2 \cdot V_2\right)_{T=\text{ const.}} \tag{4.2}$$

### 4.1.2 Legea lui Charles

În 1790 Charles a descoperit experimental că dacă o masă dată *m* de gaz ideal ocupă un volum constant, atunci presiunea sa este proporţională cu temperatura, deci raportul lor este constant:

$$p = \text{const.} \cdot T\big|_{V=\text{ const.}} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{p}{T}\right)_{V=\text{ const.}} = \text{const.} \tag{4.3}$$

Pentru două stări oarecare în care gazul ocupă acelaşi volum:

$$\left(\frac{p_1}{T_1}\right)_{V=\text{ const.}} = \left(\frac{p_2}{T_2}\right)_{V=\text{ const.}} \tag{4.4}$$

### 4.1.3 Legea lui Gay-Lussac

În 1802 Gay-Lussac a demonstrat că volumul unui gaz ideal menţinut la presiune constantă variază liniar cu temperatura:

$$V = V_0 + V_0 \cdot \gamma \cdot (t - t_0) \tag{4.5}$$

unde: $\gamma$ [1/°C] - coeficientul de dilatare volumică al gazului ideal;
$V_0$ [m$^3$] - volumul gazului la temperatura de referinţă $t_0$.

Dacă se alege scara de temperaturi Celsius şi ca stare de referinţă (indicele zero în ecuaţia 4.5) starea normală fizică ($t_0 = t_N = 0°C$), atunci coeficientul de dilatare volumică al gazului ideal are valoarea:

$$\gamma = \frac{1}{273{,}15} \quad \left[\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{m}^3 \cdot {}^0\mathrm{C}}\right] \quad \text{sau} \quad \left[\frac{1}{{}^0\mathrm{C}}\right]$$

Pentru două stări oarecare 1 şi 2 raportul volumelor este:

sau:
$$\left(\frac{V_1}{T_1}\right)_{p=\text{ const.}} = \left(\frac{V_2}{T_2}\right)_{p=\text{ const.}} \tag{4.6}$$

### 4.1.4 Ecuaţia termică de stare (Ecuaţia lui Clapeyron)

În 1843 Clapeyron, pe baza legilor deja cunoscute, a formulat pentru prima oară ecuaţia termică de stare a gazului ideal.

Considerăm că o masă unitară de gaz ideal suferă succesiv două transformări:

- o transformare la temperatură constantă ($\mathrm{d}T = 0$), respectând legea Boyle - Mariotte, din starea iniţială 1 ($p_1$, $v_1$, $T_1$) până într-o stare intermediară x ($p_x = p_2$, $v_x$, $T_x = T_1$);
- o transformare la presiune constantă ($\mathrm{d}p = 0$), respectând legea lui Gay-Lussac, din starea intermediară x ($p_x = p_2$, $v_x$, $T_x = T_1$) până în starea finală 2 ($p_2$, $v_2$, $T_2$).

$$\left.\begin{aligned} &1 \xrightarrow{\mathrm{d}T=0} \mathrm{x} \quad T_1 = T_x \Rightarrow p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_x \\ &\mathrm{x} \xrightarrow{\mathrm{d}p=0} 2 \quad p_x = p_2 \Rightarrow \frac{v_x}{v_2} = \frac{T_1}{T_2} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 \cdot \frac{T_1}{T_2}$$

Eliminând din cele două relaţii (legile Boyle - Mariotte şi Gay-Lussac) volumul specific din starea intermediară x ($v_x$) şi grupând parametrii de stare, rezultă:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot v_2}{T_2}$$

Deoarece nu au fost impuse condiţii restrictive pentru stările iniţială şi finală, relaţia este valabilă pentru orice stare de echilibru a sistemului, deci se poate scrie ca o lege generală de forma:

$$\frac{p \cdot v}{T} = \text{const.} = R_i \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{K}}\right] \tag{4.7}$$

Constanta $R_i$ se numeşte *constanta caracteristică a gazului ideal "i"* şi are aceeaşi unitate de măsură cu capacitatea calorică specifică masică. Constanta caracteristică $R_i$ este o proprietate de material specifică gazelor reale care se comportă ca un gaz ideal, deci depinde de natura gazului. Pentru un anumit gaz particular, indicele "i" se înlocuieşte de obicei cu simbolul chimic al gazului respectiv şi cu "a" pentru aer.

Legea dedusă de Clapeyron este *ecuaţia termică de stare a gazelor ideale* şi se mai numeşte *ecuaţia lui Clapeyron*, ea fiind de obicei scrisă în forma:

$$p \cdot v = R_i \cdot T \tag{4.8}$$

sau:
$$p \cdot V = m \cdot R_i \cdot T \tag{4.9}$$

### 4.1.5 Legea lui Avogadro

În 1811 Avogadro a descoperit legea care în prezent îi poartă numele (lege care a fost acceptată doar în 1860, când a fost reluată de Canizzaro) şi anume: "*În condiţii identice de presiune şi temperatură, volumele egale ale tuturor gazelor (ideale) conţin acelaşi număr de particule (molecule)*".

Avogadro a introdus o nouă unitate de măsură pentru masă, numită *kilomol* (simbol [kmol]). Prin definiţie, 1 kmol este cantitatea de substanţă care conţine un număr de molecule egal cu numărul de molecule conţinute de 12 kg din izotopul 12 al carbonului ($^{12}$C). Acest număr se numeşte numărul lui Avogadro, se notează $N_A$ şi are valoarea:

$$N_A = 6{,}023 \cdot 10^{26} \quad \left[\frac{\text{molecule}}{\text{kmol}}\right]$$

Masa unui kilomol de substanţă se numeşte *masă molară*, se notează $M_i$ (indicele "i" reprezentând simbolul chimic al substanţei) şi are ca valoare numerică masa moleculară a substanţei respective (suma maselor atomice ale tuturor atomilor care compun molecula) exprimată în [kg/kmol]. De exemplu masa atomică a oxigenului (O) este 16, masa moleculară a oxigenului ($O_2$) este 32 (molecula de oxigen fiind compusă din doi atomi) şi masa molară a oxigenului este $M_{O_2} = 32$ [kg/kmol]. Masa unei substanţe oarecare se poate scrie astfel ca:

$$m = n \cdot M_i \quad [\text{kg}] \tag{4.10}$$

unde: $n$ [kmol] - numărul de kilomoli.

În condiţii normale fizice de presiune şi temperatură ($p_N$ = 760 mmHg şi $T_N$ = 0°C = = 273,15 K) un kilomol din orice gaz care se comportă ca şi gazul ideal ocupă (conform legii lui Avogadro) acelaşi volum, numit *volum molar*, notat $V_M$ şi având valoarea:

$$V_M = 22{,}424 \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right]$$

Se poate astfel defini pentru gaze o altă unitate de măsură pentru masă, numită *normal metru cub*, notată $m^3_N$ şi reprezentând cantitatea de gaz care, în condiţii normale fizice de presiune şi temperatură, ar ocupa un volum de 1 m$^3$.

Relaţiile de echivalenţă între cele trei unităţi de măsură pentru masă sunt:

$$1\ \text{kmol} = 22{,}424\ m^3_N = M_i\ \text{kg} \tag{4.11}$$

Cu relaţia 4.10 ecuaţia lui Clapeyron se poate scrie şi sub forma:

$$p \cdot V = n \cdot M_i \cdot R_i \cdot T$$

Constanta caracteristică $R_i$ şi masa molară $M_i$ sunt mărimi caracteristice unui anumit gaz "i" şi sunt constante pentru gazul respectiv, deci:

$$\frac{p \cdot V}{n \cdot T} = M_i \cdot R_i = \text{const.} = R \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}\right]$$

Conform legii lui Avogadro, membrul din stânga al ecuaţiei nu depinde de natura gazului. Atunci membrul din dreapta ($M_i \cdot R_i$) trebuie să fie constant (conform ecuaţiei lui Clapeyron) şi să nu depindă de natura gazului (conform legii lui Avogadro). El se notează cu $R$ şi se numeşte *constanta universală a gazului ideal*. Valoarea acesteia se calculează uşor din condiţia că în starea normală fizică un kilomol de gaz ideal ocupă volumul molar:

$$R = \frac{p_N \cdot V_M}{T_N} = \frac{0{,}760 \cdot 9{,}80665 \cdot 13.600 \cdot 22{,}424}{273{,}15} = 8.314 \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kmol} \cdot \mathrm{K}}\right]$$

Pentru un gaz ideal oarecare "i", constanta caracteristică se calculează ca:

$$R_i = \frac{R}{M_i} = \frac{8.314}{M_i} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{K}}\right] \tag{4.12}$$

Ecuația termică de stare a gazului ideal se poate astfel scrie şi în forma:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \tag{4.13}$$

### 4.1.6 Ecuațiile calorice de stare ale gazului ideal

În 1807 Gay-Lussac a descoperit experimental că energia internă a gazelor care se comportă ca şi gazul ideal nu se modifică în urma unei destinderi în timpul căreia temperatura rămâne constantă, adică energia internă a gazului ideal nu depinde de volum. Aceasta este în prezent cunoscută ca legea lui Joule, care a perfecționat metoda experimentală şi a confirmat rezultatele lui Gay-Lussac.

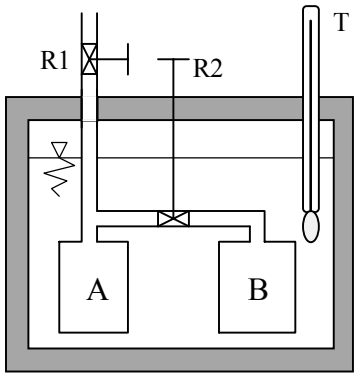



Figura 4.1: Stand pentru experiența lui Joule

Standul experimental pentru experiența lui Joule este prezentat în figura 4.1. Acesta conține două rezervoare, A şi B, care pot comunica între ele prin robinetul R2. Rezervorul A poate comunica şi cu mediul înconjurător prin robinetul R1. Ambele rezervoare sunt plasate într-un calorimetru, respectiv un vas adiabatic în care se află un lichid (de exemplu apă) care acoperă complet rezervoarele şi a cărui temperatură poate fi măsurată cu precizie bună cu termometrul T.

Cu o pompă de vid, se extrage aerul din rezervoarele A şi B, robineții R1 şi R2 fiind deschişi. Se închide robinetul R2 (rezervorul B fiind vid) şi în rezervorul A se introduce o cantitate dintr-un anumit gaz, astfel încât presiunea acestuia să fie suficient de mică pentru a respecta cu erori neglijabile ecuația lui Clapeyron, putând fi considerat gaz ideal. Apoi se închide robinetul R1, se aşteaptă timpul de relaxare necesar stabilirii echilibrului termic între lichidul din calorimetru şi gazul din rezervorul A şi se citeşte pe termometrul T temperatura lichidului. Se deschide robinetul R2, astfel încât gazul din recipientul A se destinde, o parte din el trecând în recipientul B. Se aşteaptă un timp oricât de lung şi se constată că temperatura lichidului din calorimetru nu se modifică în urma destinderii gazului.

Rezultă că gazul din rezervoare nu a schimbat energie cu mediul exterior (lichidul din calorimetru), nici sub formă de lucru mecanic nici sub formă de căldură. Energia lui internă a rămas deci constantă, cu toate că volumul său s-a modificat. În concluzie, energia internă a gazului ideal nu depinde de volum. Matematic, aceasta înseamnă că derivata parțială a energiei interne în raport cu volumul este nulă:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

Punând această condiție în forma generală a ecuației calorice de stare (3.54), se obține ecuația calorică de stare a gazului ideal pentru energia internă:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \cdot \mathrm{d}T = c_v \cdot \mathrm{d}T \tag{4.14}$$

Pentru a găsi a doua ecuație calorică de stare a gazului ideal (pentru entalpie), comparăm forma generală a acesteia (3.54) cu relația de definiție a entalpiei sub formă diferențială, în care înlocuim diferențiala energiei interne specifice cu ecuația calorică de stare corespunzătoare şi produsul ($p \cdot v$) din ecuația termică de stare:

$$\begin{cases} \mathrm{d}i = \left(\dfrac{\partial i}{\partial p}\right)_T \cdot \mathrm{d}p + \left(\dfrac{\partial i}{\partial T}\right)_p \cdot \mathrm{d}T = \left(\dfrac{\partial i}{\partial p}\right)_T \cdot \mathrm{d}p + c_p \cdot \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}i = \mathrm{d}u + \mathrm{d}\left(p \cdot v\right) = c_v \cdot \mathrm{d}T + \mathrm{d}\left(R_\mathrm{i} \cdot T\right) = c_v \cdot \mathrm{d}T + R_\mathrm{i} \cdot \mathrm{d}T = \left(c_v + R_\mathrm{i}\right) \cdot \mathrm{d}T \end{cases}$$

Prin identificarea termenilor, se observă că entalpia gazului ideal depinde numai de temperatură, derivata sa parțială în raport cu presiunea fiind nulă:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = 0$$

Ecuația calorică de stare gazului ideal pentru entalpie este, deci:

$$\mathrm{d}i = c_p \cdot \mathrm{d}T \tag{4.15}$$

Tot prin identificarea termenilor, se observă că $c_p = c_v + R_\mathrm{i}$, sau în forma cunoscută ca *relația lui Robert Mayer* (a fost utilizată de Mayer din 1842, într-o formă asemănătoare):

$$c_p - c_v = R_\mathrm{i} \tag{4.16}$$

După cum se vede din relația lui Mayer, valoarea capacității calorice specifice masice la presiune constantă este mai mare decât cea la volum constant. Diferența se explică prin faptul că la încălzirea unui gaz la volum constant, întreaga energie primită serveşte la mărirea energiei interne a acestuia, în timp ce dacă presiunea rămâne constantă, o parte din energia primită este consumată sub formă de lucru mecanic de deplasare pentru mărirea volumului.

Prin definiție, raportul capacităților calorice specifice masice la presiune şi la volum constant se numeşte exponent adiabatic şi notează de obicei cu $k$:

$$k = \frac{c_p}{c_v} \quad [\text{-}] \tag{4.17}$$

Atât experimental, cât şi teoretic, pe baza teoriei cinetico-moleculare a gazelor, rezultă că valoarea exponentului adiabatic depinde doar de numărul de atomilor care compun molecula de gaz şi anume:

- gaze monoatomice $k = 1{,}66$;
- gaze biatomice $k = 1{,}40$;
- gaze cu peste 2 atomi $k = 1{,}33$.

Relațiile 4.16 şi 4.17 permit exprimarea celor două capacități calorice specifice masice $c_p$ şi $c_v$ ale unui anumit gaz în funcție de $k$ şi $R_\mathrm{i}$, ale căror valori sunt cunoscute în funcție de numărul de atomi din molecula de gaz ($k$) şi respectiv în funcție de masa molară a gazului ($R_\mathrm{i}$).

$$\begin{cases} (k-1) \cdot c_v = R_\mathrm{i} \\ c_p = k \cdot c_v \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_v = \dfrac{R_\mathrm{i}}{k-1} \\ c_p = \dfrac{k \cdot R_\mathrm{i}}{k-1} \end{cases} \tag{4.18}$$

### 4.1.7 Capacitățile calorice specifice masice ale gazelor ideale

Gazele ideale care au capacități calorice specifice masice (deci şi exponentul adiabatic) constante, independente de temperatură, se numesc gaze ideale perfecte. Dintre gazele reale, numai gazele monoatomice (heliu şi argon) pot fi considerate gaze ideale perfecte. La toate celelalte gaze ideale, capacitățile calorice specifice masice cresc cu temperatura, iar exponentul adiabatic scade uşor cu creşterea temperaturii. Acestea se numesc gaze ideale semiperfecte.

Variațiile finite ale parametrilor calorici de stare $u$ şi $i$ pentru o transformare $1 \rightarrow 2$ se pot calcula prin integrarea directă a ecuațiilor calorice de stare numai în cazul gazelor ideale perfecte şi anume:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v \cdot \mathrm{d}T = c_v \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.19}$$

$$\Delta i = i_2 - i_1 = \int_1^2 c_p \cdot \mathrm{d}T = c_p \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.20}$$

În cazul gazelor ideale semiperfecte, pentru integrarea ecuațiilor calorice de stare este necesar să se cunoască funcțiile de variație cu temperatura ale capacităților calorice specifice masice la volum constant şi respectiv la presiune constantă. De exemplu aerul (care este un amestec de gaze, în principal azot şi oxigen), poate fi considerat gaz ideal semiperfect. Capacitatea sa calorică specifică masică la presiune constantă poate fi exprimată ca funcție de temperatura în grade Celsius prin relația:

$$c_{p\mathrm{a}} = 1.000 + 0{,}215 \cdot t - 29{,}1 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot ^\circ \mathrm{C}}\right] \tag{4.21}$$

Capacitatea sa calorică specifică masică la volum constant se calculează cu relația lui Mayer. Cunoscând valoarea constantei caracteristice a aerului ($R_\mathrm{a} = 287$ J/kg·°C), rezultă:

$$c_{v\mathrm{a}} = 713 + 0{,}215 \cdot t - 29{,}1 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg} \cdot ^\circ \mathrm{C}}\right] \tag{4.22}$$

Atunci când funcțiile de variație cu temperatura ale capacităților calorice specifice masice ale gazelor ideale semiperfecte nu sunt cunoscute, sau în calcule care nu necesită o precizie foarte mare, ecuațiile calorice de stare pot fi integrate dacă se acceptă anumite valori ale capacităților calorice, care se consideră constante pe întregul interval de temperatură pe care are loc transformarea. Pentru o transformare finită $1 \rightarrow 2$, expresia matematică a valorii medii a capacității calorice rezultă din integrarea ecuației calorice de stare, de exemplu:

$$i_2 - i_1 = \int_1^2 c_p \cdot \mathrm{d}t = c_p\Big|_{t_1}^{t_2} \cdot \left(t_2 - t_1\right)$$

Valoarea medie a capacității calorice la presiune constantă, notată $c_p\Big|_{t_1}^{t_2}$, este:

$$c_p\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_1^2 c_p \cdot \mathrm{d}t}{\left(t_2 - t_1\right)} \tag{4.23}$$

În literatura de specialitate există tabele cu capacitățile calorice la presiune constantă ale gazelor utilizate curent în practică, valori medii între temperatura de referință de 0°C şi temperatura curentă $t$. Cu aceste valori se poate calcula valoarea medie a capacității calorice la presiune constantă între oricare două temperaturi $t_1$ şi $t_2$ între care are loc o transformare. Din relația 4.23, descompunând integrala în două cu o limită la temperatura de referință, rezultă:

$$c_p\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \cdot c_p \cdot \mathrm{d}t}{t_2 - t_1} = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left[ \int_{t_1}^{0} \cdot c_p \cdot \mathrm{d}t + \int_{0}^{t_2} c_p \cdot \mathrm{d}t \right]$$

Schimbând între ele limitele de integrare ale primului termen din paranteză (şi deci şi semnul acestuia) şi utilizând relația 4.23, rezultă:

$$c_p\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left[ \int_{0}^{t_2} c_p \cdot \mathrm{d}t - \int_{0}^{t_1} c_p \cdot \mathrm{d}t \right] = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left[ c_p\Big|_{0}^{t_2} \cdot (t_2 - 0) - c_p\Big|_{0}^{t_1} \cdot (t_1 - 0) \right]$$

Valoarea medie a capacității calorice la presiune constantă între două temperaturi $t_1$ şi $t_2$ se poate calcula în funcția de valorile medii între 0°C şi $t_1$, respectiv $t_2$, cu relația:

$$c_p\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{c_p\Big|_{0}^{t_2} \cdot t_2 - c_p\Big|_{0}^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1} \tag{4.24}$$

Valoarea medie a capacității calorice la volum constant se determină cu relația lui Mayer.

$$c_v\Big|_{t_1}^{t_2} = c_p\Big|_{t_1}^{t_2} - R_\mathrm{i} \tag{4.25}$$

Pentru calcule mai rapide, dar şi mai puțin precise, se poate considera constantă pe intervalul de temperaturi $t_1 \div t_2$ valoarea adevărată a capacității calorice specifice la temperatura medie, notată $c_{p\mathrm{m}}$ sau $c_p(t_\mathrm{m})$, temperatura medie $t_\mathrm{m}$ fiind media aritmetică a temperaturilor între care are loc transformarea:

$$t_\mathrm{m} = \frac{t_1 + t_2}{2} \tag{4.26}$$

În literatura de specialitate există tabele cu valorile adevărate, la diferite temperaturi, ale capacităților calorice specifice la presiune constantă ale gazelor utilizate curent în practică. Valoarea medie a capacității calorice la volum constant se determină cu relația lui Mayer.

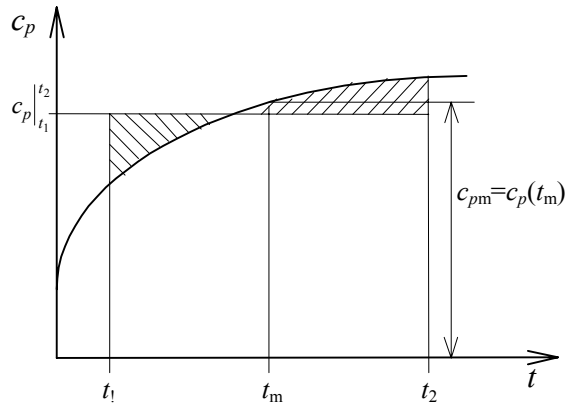



Figura 4.2: Capacitatea calorică specifică masică la presiune constantă a gazelor ideale semiperfecte în funcție de temperatură

În figura 4.2 se vede că valoarea medie a capacității calorice specifice este definită astfel încât, grafic, ariile suprafețelor haşurate în sens invers să fie egale, pentru ca aria dreptunghiului rezultat din această valoare medie şi diferența de temperatură ($t_2$ - $t_1$) să fie egală cu integrala din relația 4.23, respectiv cu aria suprafeței cuprinse între curba $c_p(t)$ şi abscisă. Se mai observă că valoarea reală a capacității calorice specifice la temperatura medie ($c_{p\mathrm{m}}$) este diferită de valoarea medie pe intervalul de temperatură dintre $t_1$ şi $t_2$. Cele două valori sunt egale numai în cazul unei variații liniare a capacității calorice specifice cu temperatura. Cu cât creşte curbura funcției $c_p(t)$, cu atât creşte şi eroarea dată de diferența dintre valoarea medie şi valoarea adevărată la temperatura medie a capacității calorice specifice pe intervalul de temperatură dintre $t_1$ şi $t_2$.

În termotehnică se mai utilizează capacități calorice specifice raportate la un kilomol ($c_{Mp}$ şi $c_{Mv}$ [J/kmol·K]) şi capacități calorice specifice raportate la un normal metru cub ($c_{Np}$ şi $c_{Nv}$ [J/$\mathrm{m}^3_N$·K]). Acestea sunt definite astfel:

- capacitatea calorică specifică molară la volum constant:

$$c_{Mv} = \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = M_i \cdot \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \tag{4.27}$$

- capacitatea calorică specifică molară la presiune constantă:

$$c_{Mp} = \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_p = M_i \cdot \left( \frac{\partial i}{\partial T} \right)_p \tag{4.28}$$

- capacitatea calorică specifică pe $\mathrm{m}^3_N$ la volum constant:

$$c_{Nv} = \frac{1}{n \cdot V_N} \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{M_i}{V_N} \cdot \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \tag{4.29}$$

- capacitatea calorică specifică pe $\mathrm{m}^3_N$ la presiune constantă:

$$c_{Np} = \frac{1}{n \cdot V_N} \cdot \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_p = \frac{M_i}{V_N} \cdot \left( \frac{\partial i}{\partial T} \right)_p \tag{4.30}$$

Relația de echivalență între cele trei tipuri de capacități calorice specifice la presiune şi respectiv la volum constant rezultă din relațiile de definiție ale acestora şi este:

$$c_{Mp,v} = M_i \cdot c_{p,v} = V_N \cdot c_{Np,v} \tag{4.31}$$

Relația lui Mayer este valabilă şi pentru capacitățile calorice specifice molare, a căror diferență este egală cu constanta universală a gazului ideal:

$$c_{Mp} - c_{Mv} = R \quad \left[ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kmol} \cdot \mathrm{K}} \right] \tag{4.32}$$

Rapoartele capacităților calorice specifice la presiune şi la volum constant de acelaşi tip sunt de asemenea egale cu exponentul adiabatic:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{c_{Mp}}{c_{Mv}} = \frac{c_{Np}}{c_{Nv}} = k \tag{4.33}$$

Analog cu capacitățile calorice specifice masice (relațiile 4.18) şi capacitățile calorice specifice molare ale unui anumit gaz ideal perfect pot fi calculate în funcție de exponentul adiabatic şi constanta universală a gazului ideal:

$$\begin{cases} c_{Mv} = \dfrac{R}{k-1} \\ c_{Mp} = \dfrac{k \cdot R}{k-1} \end{cases} \tag{4.34}$$

Şi în cazul capacităților calorice specifice molare, pentru gazele ideale semiperfecte se utilizează valoarea medie pe intervalul de temperaturi între care are loc transformarea, sau (în calcule mai puțin precise) valoarea adevărată la temperatura medie.

## 4.2 Amestecuri de gaze ideale

În cazul multor maşini şi instalaţii termice utilizate în practică fluidele de lucru ale sunt amestecuri de gaze, de exemplu gaze de ardere (rezultate din arderea unui combustibil), aerul atmosferic (amestec de azot, oxigen şi alte gaze), gaze de furnal, gaze de cocserie etc. În cadrul termotehnicii, amestecurile de gaze se studiază în ipoteza că între gazele componente nu apar reacţii chimice, deci compoziţia unui astfel de amestec rămâne constantă. În calcule, un amestec de gaze este considerat ca un gaz omogen, ale cărui proprietăţi **aparente** depind de cele ale gazelor componente şi sunt calculate în funcţie de participarea acestora în amestec.

Prin convenţie, parametrii corespunzători unei componente se notează în general cu indicele "i", în particular cu un număr de la 1 la numărul maxim de componente, sau, când se cunoaşte natura chimică a gazelor care compun amestecul, cu simbolul chimic al componentei respective. Parametrii corespunzători amestecului se notează cu indicele "am" sau, pentru simplificarea scrierii, fără nici un indice.

Considerăm un amestec de "n" gaze diferite, având masele respective $m_i$, $i = \overline{1,n}$. Masa amestecului este evident egală cu suma maselor tuturor componentelor:

$$m = m_1 + m_2 + \ldots + m_n = \sum_{i=1}^{n} m_i \tag{4.35}$$

Compoziţia amestecului poate fi dată prin participarea masică, notată $\mu_i$ şi definită ca raportul dintre masa componentei "i" şi masa amestecului:

$$\mu_i = \frac{m_i}{m} \tag{4.36}$$

Pe baza relaţiei 4.35, suma participărilor masice ale tuturor componentelor este:

$$\sum_{i=1}^{n} \mu_i = 1 \tag{4.37}$$

Prin definiţie, volumul pe care l-ar ocupa componenta "i" dacă s-ar afla singură la presiunea şi temperatura amestecului se notează $V_i$ şi se numeşte *volum parţial al componentei "i"*. Volumul amestecului este egal cu suma volumelor parţiale ale tuturor componentelor (*legea lui Amagat*):

$$V = V_1 + V_2 + \ldots + V_n = \sum_{i=1}^{n} V_i \tag{4.38}$$

Compoziţia amestecului poate fi dată şi prin participarea volumică, notată $\nu_i$ şi definită ca raportul dintre volumul parţial al componentei "i" şi volumul amestecului:

$$\nu_i = \frac{V_i}{V} \tag{4.39}$$

Pe baza relaţiei 4.38, suma participărilor volumice ale tuturor componentelor este:

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i = 1 \tag{4.40}$$

Presiunea la care s-ar afla componenta "i" dacă ar ocupa singură întregul volum $V$ al amestecului, la temperatura amestecului, se numeşte *presiune parţială a componentei "i"* şi se notează $p_i$. Ecuaţia termică de stare pentru o componentă "i" se poate scrie în două ipoteze:

- componenta “i” ocupă volumul parțial $V_i$, la temperatura şi presiunea amestecului:

$$p \cdot V_i = m_i \cdot R_i \cdot T \tag{4.41}$$

- componenta “i” are presiunea parțială $p_i$ la volumul şi temperatura amestecului:

$$p_i \cdot V = m_i \cdot R_i \cdot T \tag{4.42}$$

Se observă că membrul drept este identic în ambele ecuații termice de stare, deci:

$$p \cdot V_i = p_i \cdot V$$

de unde, împărțind cu volumul amestecului ($V$) şi utilizând relația 4.39, rezultă:

$$p_i = \nu_i \cdot p \tag{4.43}$$

Însumând relațiile 4.43 pentru toate cele n componente ale amestecului şi ştiind că suma participărilor volumice este egală cu 1, rezultă că presiunea amestecului este egală cu suma presiunilor parțiale ale tuturor componentelor (*legea lui Dalton*):

$$p = \sum_{i=1}^{n} p_i \tag{4.44}$$

În unele cazuri se cunoaşte compoziția masică a unui amestec de gaze (de exemplu în urma calculelor efectuate pentru procesul de ardere a unui combustibil) şi este necesar să se calculeze participarea volumică a tuturor componentelor, pentru determinarea unor proprietăți ale amestecului. Situația inversă este de asemenea posibilă. Este deci necesar să se stabilească relațiile de echivalență între participările masice şi volumice.

Din relația de definiție a participării volumice (4.39), înlocuind volumele cu produsul dintre masă şi volumul parțial, rezultă:

$$\nu_i = \frac{m_i \cdot v_i}{m \cdot v} = \mu_i \cdot \frac{v_i}{v} = \mu_i \cdot \frac{\rho}{\rho_i} \tag{4.45}$$

unde: $\rho = 1/v$ [kg/m$^3$] - densitatea amestecului;
$\rho_i = 1/v_i$ [kg/m$^3$] - densitatea componentei “i”.

Relația 4.45 poate fi utilizată direct pentru determinarea unui tip de participare când se cunoaşte cealaltă numai dacă se cunosc volumul specific sau densitatea amestecului.

Conform legii lui Avogadro, în aceleaşi condiții de presiune şi temperatură, un kilomol de gaz ideal, având acelaşi număr de molecule ($N_A$), ocupă acelaşi volum indiferent de natura sa chimică, deci indiferent dacă este vorba de amestec sau de o componentă “i”. Volumul ocupat de un kilomol este egal cu produsul dintre masa acestuia (masa molară) şi volumul specific al gazului respectiv, deci:

$$v_i \cdot M_i = \frac{M_i}{\rho_i} = v \cdot M = \frac{M}{\rho} \quad \forall\, i = \overline{1, n}$$

sau:
$$\frac{v_i}{v} = \frac{\rho}{\rho_i} = \frac{M}{M_i} \quad \forall\, i = \overline{1, n}$$

Înlocuind rapoartele volumelor specifice şi ale densităților în relația 4.45, rezultă:

$$\mu_i = \nu_i \cdot \frac{M_i}{M}, \quad \text{sau:} \quad \nu_i = \mu_i \cdot \frac{M}{M_i} \tag{4.46}$$

Însumând oricare dintre relațiile de mai sus pentru toate componentele $i=\overline{1,n}$ se obține relația de calcul a masei molare aparente a amestecului ($M$, sau $M_{am}$):

$$M_{am} = M = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \cdot M_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\mu_i}{M_i}} \tag{4.47}$$

Din relațiile 4.46, înlocuind relațiile 4.47, rezultă:

$$\mu_i = \frac{\nu_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{n} \nu_i \cdot M_i} \tag{4.48}$$

şi:

$$\nu_i = \frac{\frac{\mu_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\mu_i}{M_i}} \tag{4.49}$$

Constanta caracteristică aparentă a amestecului ($R_{am}$) se poate calcula direct prin împărțirea constantei universale a gazului ideal ($R$) la masa molară aparentă a amestecului, sau cu ajutorul relației 4.47:

$$R_{am} = \frac{R}{M_{am}} = \frac{8.314}{M_{am}} = R \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{\mu_i}{M_i} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \cdot \frac{R}{M_i} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \cdot R_i \tag{4.50}$$

Energia internă fiind un parametru de stare extensiv, energia internă a amestecului este egală cu suma energiilor interne ale tuturor celor n componente şi atunci energia internă specifică masică a amestecului este:

$$u = \frac{U}{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n} U_i}{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i \cdot u_i}{m} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \cdot u_i \tag{4.51}$$

Analog, entalpia specifică masică a amestecului este:

$$i = \frac{I}{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n} I_i}{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i \cdot i_i}{m} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \cdot i_i \tag{4.52}$$

Capacitățile calorice specifice masice ale amestecului sunt:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial T}\right)_v = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \cdot \left(c_v\right)_i \tag{4.53}$$

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \cdot \left(\frac{\partial i_i}{\partial T}\right)_p = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \cdot \left(c_p\right)_i \tag{4.54}$$

$$c_{Mv} = M \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \sum_{i=1}^{n} M \cdot \mu_i \cdot \left(c_v\right)_i = \sum_{i=1}^{n} \frac{\nu_i \cdot M_i}{\mu_i} \cdot \mu_i \cdot \left(c_v\right)_i = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \cdot \left(c_{Mv}\right)_i \tag{4.55}$$

$$c_{\mathrm{M}p} = M \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} M \cdot \mu_{\mathrm{i}} \cdot \left(c_p\right)_{\mathrm{i}} = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \frac{\nu_{\mathrm{i}} \cdot M_{\mathrm{i}}}{\mu_{\mathrm{i}}} \cdot \mu_{\mathrm{i}} \cdot \left(c_p\right)_{\mathrm{i}} = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \nu_{\mathrm{i}} \cdot \left(c_{\mathrm{M}p}\right)_{\mathrm{i}} \tag{4.56}$$

$$c_{\mathrm{N}v} = \frac{M_{\mathrm{i}}}{V_{\mathrm{N}}} \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \nu_{\mathrm{i}} \cdot \left(c_{\mathrm{N}v}\right)_{\mathrm{i}} \tag{4.57}$$

$$c_{\mathrm{N}p} = \frac{M_{\mathrm{i}}}{V_{\mathrm{N}}} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \nu_{\mathrm{i}} \cdot \left(c_{\mathrm{N}p}\right)_{\mathrm{i}} \tag{4.58}$$

## *4.3 Transformările simple ale gazelor ideale*

O transformare simplă este o transformare termodinamică cvasistatică în timpul căreia se respectă tot timpul aceeaşi lege de transformare, respectiv aceeaşi relaţie între parametrii termici de stare.

Studierea unei transformări simple presupune găsirea legii transformării, reprezentarea grafică în cel puţin o diagramă plană (de obicei diagrama *p*-*v*), calcularea variaţiei parametrilor calorici de stare (energie internă şi entalpie) şi calcularea valorilor parametrilor de proces (căldură, lucru mecanic exterior şi lucru mecanic tehnic). Relaţiile de calcul se stabilesc pentru gaze ideale perfecte, dar pot fi utilizate şi pentru gaze ideale semiperfecte dacă se înlocuiesc capacităţile calorice specifice cu valorile medii respective pe intervalul de temperatură pe care are loc transformarea.

### 4.3.1 Transformarea la volum constant (izocorică)

O transformare termodinamică în timpul căreia volumul sistemului rămâne constant se numeşte *transformare izocorică*. Matematic, condiţia ca o transformare să fie izocorică este definită de relaţiile: $\mathrm{d}v = 0$, sau $v = \text{const.}$, sau $v_1 = v_2$. Pentru un sistem de masă constantă: $\mathrm{d}V = 0$, sau $V = \text{const.}$, sau $V_1 = V_2$.

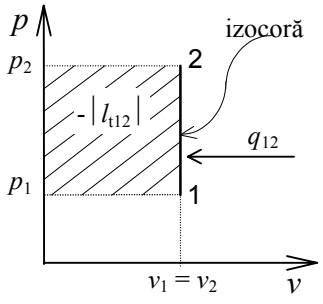



Figura 4.3: Izocora în diagrama *p*-*v*

Legea transformării izocorice (legea lui Charles) se obţine punând în ecuaţia termică de stare a gazului ideal condiţia ca volumul specific să fie constant, rezultând:

$$\frac{p}{T} = \frac{R_{\mathrm{i}}}{v} = \text{const.} \tag{4.59}$$

Pentru o transformare finită $1 \rightarrow 2$, legea transformării izocorice este:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{4.60}$$

Curba transformării izocorice reprezentată într-o diagramă plană se numeşte *izocoră*. În diagrama *p*-*v* izocora este reprezentată printr-un segment de dreaptă vertical (figura 4.3).

Variaţia parametrilor calorici de stare se calculează integrând ecuaţiile calorice de stare ale gazului ideal. Pentru unitatea de masă:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v \cdot \mathrm{d}T = c_v \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.61}$$

$$\Delta i = i_2 - i_1 = \int_1^2 c_p \cdot \mathrm{d}T = c_p \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.62}$$

Din relația de definiție a lucrului mecanic exterior specific masic, punând condiția ca transformarea să fie izocorică, rezultă că acesta este nul:

$$l_{12} = \int_1^2 \delta l = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}v = 0 \tag{4.63}$$

Lucrul mecanic tehnic specific masic se calculează prin integrarea relației de definiție în formă diferențială, ținând cont de faptul că volumul specific este constant:

$$l_{t12} = \int_1^2 \delta l_t = \int_1^2 -v \cdot \mathrm{d}p = -v \cdot \left(p_2 - p_1\right) = v \cdot \left(p_1 - p_2\right) \tag{4.64}$$

Căldura schimbată de unitatea de masă cu mediul înconjurător se poate calcula din expresia primului principiu al termodinamicii, cu condiția d$v$ = 0:

$$\mathrm{d}u = \delta q - \delta l = \delta q - p \cdot \mathrm{d}v = \delta q$$

deci căldura specifică masică schimbată este egală cu variația energiei interne specifice masice:

$$q_{12} = \Delta u = u_2 - u_1 = c_v \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.65}$$

Tot din expresia matematică a primului principiu al termodinamicii rezultă:

$$\mathrm{d}i = \delta q - \delta l_t = \delta q + v \cdot \mathrm{d}p$$

deci: $$q_{12} = \Delta i + l_{t12} = c_p \cdot \left(T_2 - T_1\right) + v \cdot \left(p_1 - p_2\right) \tag{4.66}$$

Evident, relațiile 4.65 şi 4.66 sunt echivalente, fapt care poate fi demonstrat utilizând relațiile 4.18 şi ecuația lui Clapeyron:

$$c_p \cdot \left(T_2 - T_1\right) - \left(p_2 \cdot v - p_1 \cdot v\right) = \frac{k \cdot R_i}{k\text{-}1} \cdot \left(T_2 - T_1\right) - R_i \cdot \left(T_2 - T_1\right) =$$

$$= R_i \cdot \left(T_2 - T_1\right) \cdot \left(\frac{k}{k-1} - 1\right) = \frac{R_i}{k\text{-}1} \cdot \left(T_2 - T_1\right) = c_v \cdot \left(T_2 - T_1\right)$$

Transformarea izocorică poate avea loc într-un sistem închis (cu masa constantă) al cărui volum rămâne constant, lucrul mecanic exterior fiind astfel nul, deci gazul nu schimbă lucru mecanic cu mediul ambiant. Schimbul de energie are loc în general prin interacțiune termică, la nivel microscopic.

Conform legii lui Joule, energia internă a gazului ideal depinde numai de temperatură, deoarece între particulele sale nu există forțe de interacțiune şi deci energia internă potențială este nulă, energia internă sensibilă fiind compusă numai din energie internă cinetică, funcție de viteza medie de deplasare a particulelor, care depinde numai de temperatură. În concluzie, indiferent de modul în care are loc o transformare termodinamică a gazului ideal, variația energiei sale interne este întotdeauna egală cu căldura pe care ar schimba-o acesta într-o transformare izotermică între aceleaşi temperaturi extreme.

Prin definiție, entalpia este numai o notație, ea neavând sens fizic. În cazul unei transformări izocorice, nici lucrul mecanic tehnic nu are practic semnificație fizică, fiind doar o mărime de calcul, deoarece sistemul nu schimbă lucru mecanic cu mediul ambiant. Este posibil ca aportul de energie din exterior să se facă printr-o acțiune mecanică (deformarea frontierei fără modificarea volumului sistemului, antrenarea unui rotor paletat etc.) dar, dacă volumul nu se modifică, schimbul de energie are loc tot la nivel microscopic, prin ciocnirea particulelor cu peretele solid aflat în mişcare, iar procesul invers nu este posibil.

### 4.3.2 Transformarea la presiune constantă (izobarică)

O transformare termodinamică în timpul căreia presiunea sistemului rămâne constantă se numeşte *transformare izobarică*. Matematic, condiția ca o transformare să fie izobarică este definită de relațiile: $p = \text{const}$, sau $\mathrm{d}p = 0$, sau $p_1 = p_2$.

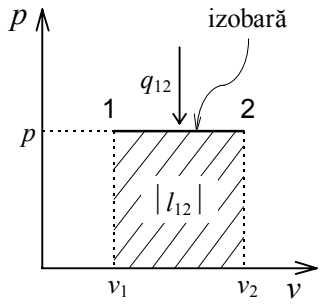



Figura 4.4: Izobara în diagrama *p-v*

Legea transformării izobarice (legea lui Gay-Lussac) se obține punând în ecuația lui Clapeyron condiția ca presiunea să fie constantă, rezultând:

$$\frac{v}{T} = \frac{R_\mathrm{i}}{p} = \text{const.} \tag{4.67}$$

Pentru o transformare finită 1→2, legea transformării izobarice este:

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{4.68}$$

Curba transformării izobarice reprezentată într-o diagramă plană se numeşte *izobară*. În diagrama *p-v* izobara este reprezentată printr-un segment de dreaptă orizontal (figura 4.4).

Variația parametrilor calorici de stare se calculează integrând ecuațiile calorice de stare ale gazului ideal. Pentru unitatea de masă:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v \cdot \mathrm{d}T = c_v \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.69}$$

$$\Delta i = i_2 - i_1 = \int_1^2 c_p \cdot \mathrm{d}T = c_p \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.70}$$

Lucrul mecanic exterior specific masic se calculează prin integrarea relației de definiție în formă diferențială, ținând cont de faptul că presiunea este constantă:

$$l_{12} = \int_1^2 \delta l = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}v = p \cdot \left(v_2 - v_1\right) \tag{4.71}$$

Din relația de definiție a lucrului mecanic tehnic specific masic, punând condiția ca transformarea să fie izobarică, rezultă că acesta este nul:

$$l_{\mathrm{t}12} = \int_1^2 \delta l_\mathrm{t} = \int_1^2 -v \cdot \mathrm{d}p = 0 \tag{4.72}$$

Căldura schimbată de unitatea de masă cu mediul înconjurător se poate calcula din expresia primului principiu al termodinamicii, cu condiția $\mathrm{d}p = 0$:

$$\mathrm{d}i = \delta q - \delta l_\mathrm{t} = \delta q + v \cdot \mathrm{d}p = \delta q$$

deci căldura specifică masică schimbată este egală cu variația entalpiei specifice masice:

$$q_{12} = \Delta i = i_2 - i_1 = c_p \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.73}$$

Tot din expresia matematică a primului principiu al termodinamicii rezultă:

$$\mathrm{d}u = \delta q - \delta l = \delta q - p \cdot \mathrm{d}v$$

deci: $$q_{12} = \Delta u + l_{12} = c_v \cdot \left(T_2 - T_1\right) + p \cdot \left(v_2 - v_1\right) \tag{4.74}$$

Evident, relațiile 4.73 şi 4.74 sunt echivalente, fapt care poate fi demonstrat utilizând relațiile 4.18 şi ecuația lui Clapeyron:

$$c_v \cdot (T_2 - T_1) + (p \cdot v_2 - p \cdot v_1) = \frac{R_i}{k\text{-}1} \cdot (T_2 - T_1) + R_i \cdot (T_2 - T_1) =$$

$$= R_i \cdot (T_2 - T_1) \cdot \left( \frac{1}{k-1} + 1 \right) = \frac{k \cdot R_i}{k\text{-}1} \cdot (T_2 - T_1) = c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Transformarea izobarică poate avea loc atât în sisteme deschise (schimbătoare de căldură, camere de ardere etc.), cât şi în sisteme închise (cilindru închis etanş de un piston). În cazul în care sistemul primeşte căldură de la mediul ambiant temperatura şi volumul său cresc şi, prin destindere, produce un lucru mecanic exterior. În cazul în care sistemul cedează căldură mediului ambiant temperatura şi volumul său scad şi consumă, pentru comprimare, un lucru mecanic exterior. Lucrul mecanic tehnic schimbat în cursul unei transformări izobarice fiind nul, căldura schimbată este egală cu variația entalpiei sistemului, care este mai mare decât variația energiei interne. Dacă sistemul primeşte căldură, el produce un lucru mecanic exterior, dar acesta este practic consumat sub formă de lucru mecanic de deplasare pentru creşterea volumului, restul căldurii primite producând creşterea energiei interne a sistemului. Rezultă că transformarea izobarică nu se utilizează în scopul transformării căldurii în lucru mecanic, ci în scopul creşterii energiei interne (şi entalpiei) sistemului înaintea destinderii sale în cadrul unei transformări de alt tip (adiabatică sau politropică).

### 4.3.3 Transformarea la temperatura constantă (izotermică)

O transformare termodinamică în timpul căreia temperatura rămâne constantă se numeşte *transformare izotermică*. Matematic, condiția ca o transformare să fie izotermică este definită de relațiile: $T = \text{const}$, sau $\mathrm{d}T = 0$, sau $T_1 = T_2$.

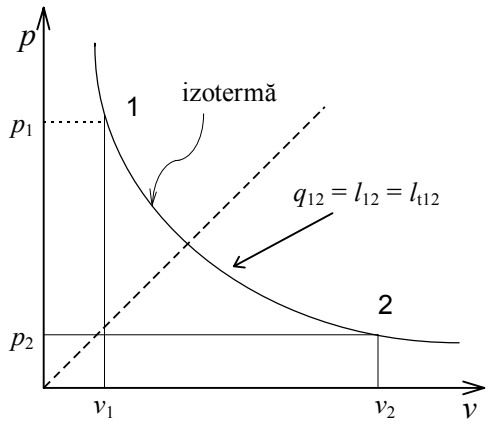


Figura 4.5: Izoterma în diagrama *p-v*

Legea transformării izotermice (legea Boyle-Mariotte) se obține punând în ecuația termică de stare condiția ca temperatura să fie constantă, rezultând:

$$p \cdot v = R_i \cdot T = \text{const.} \tag{4.75}$$

Pentru o transformare finită 1→2:

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 \Leftrightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \tag{4.76}$$

Pentru un sistem de masă constantă, relațiile 4.75 şi 4.76 devin respectiv:

$$p \cdot V = m \cdot R_i \cdot T = \text{const.} \tag{4.77}$$

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \tag{4.78}$$

Curba transformării izotermice reprezentată grafic într-o diagramă plană se numeşte *izotermă*. În diagrama *p-v* legea transformării izotermice ($p \cdot v$ = ct.) este ecuația unei hiperbole echilaterale simetrice față de bisectoarea cadranului I, care acceptă axele de coordonate ca asimptote (figura 4.5).

Temperatura fiind constantă, din ecuațiile calorice de stare ale gazului ideal rezultă că variația parametrilor calorici de stare este nulă. Pentru unitatea de masă:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v \cdot \mathrm{d}T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad u_1 = u_2 \tag{4.79}$$

$$\Delta i = i_2 - i_1 = \int_1^2 c_p \cdot \mathrm{d}T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad i_1 = i_2 \tag{4.80}$$

Lucrul mecanic exterior specific masic se calculează prin integrarea relației de definiție în formă diferențială, funcția de variație a presiunii cu volumul specific fiind determinată din ecuația termică de stare a gazului ideal, ținând cont de faptul că temperatura este constantă:

$$l_{12} = \int_1^2 \delta l = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}v = \int_1^2 \frac{R_\mathrm{i} \cdot T}{v} \cdot \mathrm{d}v = R_\mathrm{i} \cdot T \int_1^2 \frac{\mathrm{d}v}{v} = R_\mathrm{i} \cdot T \cdot \ln v \Big|_1^2 = R_\mathrm{i} \cdot T \cdot \left( \ln v_2 - \ln v_1 \right)$$

deci: $$l_{12} = R_\mathrm{i} \cdot T \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} \tag{4.81}$$

Lucrul mecanic tehnic specific masic se calculează prin integrarea relației de definiție în formă diferențială, funcția de variație a volumului specific cu presiunea fiind determinată din ecuația termică de stare a gazului ideal, ținând cont de faptul că temperatura este constantă:

$$l_{\mathrm{t}12} = \int_1^2 \delta l_\mathrm{t} = \int_1^2 -v \cdot \mathrm{d}p = -R_\mathrm{i} \cdot T \int_1^2 \frac{\mathrm{d}p}{p} = -R_\mathrm{i} \cdot T \cdot \left( \ln p_2 - \ln p_1 \right) = R_\mathrm{i} \cdot T \cdot \left( \ln p_1 - \ln p_2 \right)$$

deci: $$l_{\mathrm{t}12} = R_\mathrm{i} \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{4.82}$$

Căldura schimbată de unitatea de masă cu mediul înconjurător nu se poate calcula prin integrarea unei ecuații de tipul ecuației calorimetriei deoarece, temperatura fiind constantă, ar rezulta că sistemul nu schimbă căldură cu mediul ambiant, ceea ce nu este adevărat. Din expresiile matematice ale primului principiu al termodinamicii, cu condiția $\mathrm{d}T = 0$, rezultă:

$$\delta q - \delta l = \mathrm{d}u = c_v \cdot \mathrm{d}T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \delta q = \delta l$$

$$\delta q - \delta l_\mathrm{t} = \mathrm{d}i = c_p \cdot \mathrm{d}T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \delta q = \delta l_\mathrm{t}$$

deci: $$\delta q = \delta l = \delta l_\mathrm{t} \quad \Leftrightarrow \quad q_{12} = l_{12} = l_{\mathrm{t}12} \tag{4.83}$$

Conform relației 4.83, relațiile 4.81 şi 4.82 trebuie să fie echivalente, fapt care se vede imediat din legea transformării izotermice (4.76).

Deoarece în timpul unei transformări izotermice temperatura gazului este constantă, conform ecuațiilor calorice de stare ale gazului ideal, atât energia internă, cât şi entalpia rămân de asemenea constante. Aceasta nu înseamnă însă că sistemul nu schimbă energie cu mediul ambiant. Dacă gazul este comprimat datorită unui aport de lucru mecanic din exterior, atunci el trebuie să cedeze mediului ambiant aceeaşi cantitate de energie sub formă de căldură. Dacă gazul se destinde, el cedează toată căldura primită de la mediul ambiant sub formă de lucru mecanic utilizabil în exterior. Transformarea izotermică pare astfel cel mai eficient mod de conversie a energiei termice în energie mecanică. Din păcate ea nu poate fi utilizată în practică, deoarece un proces în care sistemul schimbă căldură şi temperatura sa rămâne totuşi constantă se poate desfăşura numai cu viteză infinit mică, deci într-un timp infinit lung.

### 4.3.4 Transformarea fără schimb de căldură cu mediul înconjurător (adiabatică)

O transformare termodinamică în timpul căreia sistemul nu schimbă căldură cu mediul ambiant se numeşte *transformare adiabatică*. Într-o transformare adiabatică interacțiunea dintre sistem şi mediul înconjurător este numai de natură mecanică. Condiția ca o transformare să fie adiabatică se exprimă matematic prin relațiile: $\delta q = 0$, sau: $q_{12} = 0$.

Legea transformării adiabatice se deduce pe baza expresiilor matematice ale primului principiu al termodinamicii în formă diferențială, impunând condiția $\delta q = 0$:

$$\mathrm{d}u = \delta q - \delta l = -p \cdot \mathrm{d}v \tag{4.84}$$

$$\mathrm{d}i = \delta q - \delta l_{\mathrm{t}} = v \cdot \mathrm{d}p \tag{4.85}$$

Utilizând ecuațiile calorice de stare ale gazului ideal ( $\mathrm{d}u = c_v \cdot \mathrm{d}T$ şi $\mathrm{d}i = c_p \cdot \mathrm{d}T$ ) se obțin relațiile:

$$c_v \cdot \mathrm{d}T = -p \cdot \mathrm{d}v$$
$$c_p \cdot \mathrm{d}T = v \cdot \mathrm{d}p$$

Prin împărțirea acestor două relații se obține:

$$\frac{c_v}{c_p} = -\frac{p}{\mathrm{d}p} \cdot \frac{\mathrm{d}v}{v} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\mathrm{d}v}{v} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}p}{p} + k \cdot \frac{\mathrm{d}v}{v} = 0$$

ultima relație reprezentând forma diferențială a legii transformării adiabatice. Prin integrarea acesteia rezultă:

$$\ln p + k \cdot \ln v = \ln(\text{const.}) \quad \Leftrightarrow \quad \ln p + \ln v^k = \ln(\text{const.}) \quad \Leftrightarrow \quad \ln\left(p \cdot v^k\right) = \ln(\text{const})$$

Se obține astfel forma integrală a legii transformării adiabatice:

$$p \cdot v^k = \text{const.} \tag{4.86}$$

Pentru o transformare finită 1→2 legea transformării adiabatice se scrie:

$$p_1 \cdot v_1^k = p_2 \cdot v_2^k \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^k \tag{4.87}$$

Proveniența şi semnificația denumirii de exponent adiabatic este astfel evidentă.

În transformarea adiabatică parametrii termici de stare ($p$, $v$ şi $T$) sunt toți variabili. Pe baza ecuației lui Clapeyron se pot obține şi alte forme ale legii transformării adiabatice:

$$p_1 \cdot v_1 \cdot v_1^{k-1} = p_2 \cdot v_2 \cdot v_2^{k-1} \quad \Leftrightarrow \quad R_{\mathrm{i}} \cdot T_1 \cdot v_1^{k-1} = R_{\mathrm{i}} \cdot T_2 \cdot v_2^{k-1} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1}$$

Rezultă astfel următoarele forme ale legii transformării adiabatice:

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{k}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \tag{4.88}$$

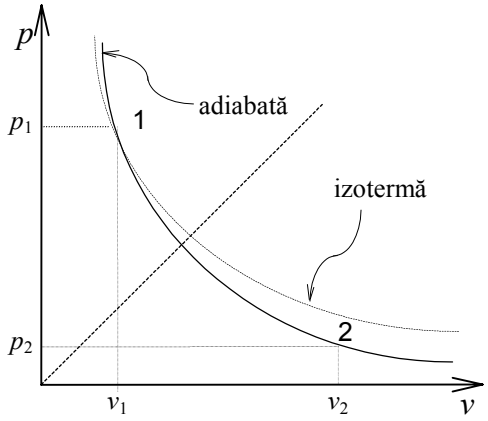


Figura 4.6: Adiabata în diagrama *p-v*

Reprezentarea grafică într-o diagramă plană a transformării adiabatice se numeşte *adiabată*. Din legea transformării adiabatice în forma relației 4.84 se vede că în diagrama *p-v* adiabata este tot o hiperbolă, dar cu panta mai mare decât a izotermei (fig. 4.6), exponentul adiabatic fiind întotdeauna supraunitar deoarece $c_p$ este mai mare decât cea la volum constant.

Din expresiile matematice ale principiului întâi al termodinamicii, punând condiția ca transformarea să fie adiabatică ($\delta q$ = 0), rezultă că valoarea (cu semn schimbat) a lucrului mecanic exterior specific este egală cu variația energiei interne specifice (relația 4.84), iar valoarea (cu semn schimbat) a lucrului mecanic tehnic specific este egală cu variația entalpiei specifice (relația 4.84):

$$l_{12} = -\Delta u = u_1 - u_2 = \int_1^2 c_v \cdot \mathrm{d}T = c_v \cdot \left(T_1 - T_2\right) \tag{4.89}$$

$$l_{t12} = -\Delta i = i_1 - i_2 = \int_1^2 c_p \cdot \mathrm{d}T = c_p \cdot \left(T_1 - T_2\right) \tag{4.90}$$

Valoarea lucrului mecanic exterior specific masic se poate calcula şi prin integrarea relaţiei sale de definiţie în formă diferenţială, exprimând funcţia de variaţie a presiunii cu volumul specific din legea transformării adiabatice şi utilizând ecuaţia lui Clapeyron:

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}v = p \cdot v^k \int_1^2 v^{-k} \cdot \mathrm{d}v = \frac{p_1 \cdot v_1^k}{1-k} \cdot v^{1-k}\Big|_1^2 = \frac{p_1 \cdot v_1^k}{1-k} \cdot \left(v_2^{1-k} - v_1^{1-k}\right) =$$

$$= \frac{p_1 \cdot v_1^k \cdot v_1^{1-k}}{1-k} \cdot \left[\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{1-k} - 1\right] = \frac{p_1 \cdot v_1}{1-k} \cdot \left[\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-k}{k}} - 1\right] = \frac{R_\mathrm{i} \cdot T_1}{k-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-k}{k}}\right] =$$

$$= \frac{R_\mathrm{i} \cdot T_1}{k-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] = \frac{R_\mathrm{i} \cdot T_1}{k-1} \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{R_\mathrm{i}}{k-1} \cdot \left(T_1 - T_2\right) = c_v \cdot \left(T_1 - T_2\right)$$

Ţinând cont de faptul că:

$$p \cdot v^k = \text{const.} \quad \Leftrightarrow \quad \left(p \cdot v^k\right)^{\frac{1}{k}} = \text{const.} \quad \Leftrightarrow \quad p^{\frac{1}{k}} \cdot v = \text{const.}$$

se poate calcula analog şi valoarea lucrului mecanic tehnic specific:

$$l_{t12} = -\int_1^2 v \cdot \mathrm{d}p = -p^{\frac{1}{k}} \cdot v \int_1^2 p^{-\frac{1}{k}} \cdot \mathrm{d}p = -\frac{p^{\frac{1}{k}} \cdot v}{1 - \frac{1}{k}} \cdot p^{1-\frac{1}{k}}\Big|_1^2 = -\frac{k \cdot p^{\frac{1}{k}} \cdot v}{k-1} \cdot \left(p_2^{\frac{k-1}{k}} - p_1^{\frac{k-1}{k}}\right) =$$

$$= \frac{k}{k-1} \cdot p_1^{\frac{1}{k}} \cdot v_1 \cdot p_1^{\frac{k-1}{k}} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] = \frac{k \cdot p_1 \cdot v_1}{k-1} \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{k \cdot R_\mathrm{i} \cdot T_1}{k-1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1} =$$

$$= \frac{k \cdot R_\mathrm{i}}{k-1} \cdot \left(T_1 - T_2\right) = c_p \cdot \left(T_1 - T_2\right) = k \cdot l_{12}$$

Transformarea adiabatică poate fi realizată într-un cilindru închis cu un piston izolat termic faţă de mediul ambiant, dar în practică cilindrii motoarelor şi compresoarelor cu piston sunt răciţi. Transformarea politropică a gazului ideal se realizează în practică la destinderea gazelor de ardere în turbinele cu gaze şi la comprimarea aerului în compresoarele (în general rotative) din instalaţiile de turbine cu gaze, precum şi în alte tipuri de maşini izolate termic faţă de mediul ambiant şi prin care fluidul de lucru curge cu viteză relativ mare.

### 4.3.5 Transformarea politropică

Transformarea termodinamică în timpul căreia sistemul schimbă cu mediul ambiant atât căldură, cât şi lucru mecanic şi în urma căreia se modifică toţi parametrii de stare ($p$, $v$, $T$, $u$ şi $i$) se numeşte *transformare politropică*. Aceasta reprezintă cazul general de transformare simplă. Toate transformările simple prezentate anterior sunt cazuri particulare ale transformării politropice.

Căldura schimbată de un sistem în timpul unei transformări se poate calcula cu ecuaţia calorimetriei (cu excepţia transformării izotermice) şi depinde nu numai de variaţia temperaturii

ci şi de tipul transformării prin intermediul capacității calorice specifice masice ($c_p$ dacă d$p$ = 0 şi $c_v$ dacă d$v$ = 0).

În cazul unei transformări politropice, având în vedere că temperatura sistemului se modifică, se poate accepta că ecuația calorimetriei este valabilă dacă se utilizează *capacitatea calorică specifică masică politropică*, notată $c_n$. Căldura schimbată de o masă unitară de gaz ideal într-o transformare politropică elementară este deci:

$$\delta q = c_n \cdot \mathrm{d}T \tag{4.91}$$

Din expresiile matematice ale principiul întâi al termodinamicii, cu energia internă şi entalpia din exprimate din ecuațiile calorice de stare ale gazului ideal şi lucrurile mecanice exterior şi tehnic exprimate prin relațiile lor de definiție, se poate scrie pentru o transformare politropică elementară:

$$\begin{cases} c_v \cdot \mathrm{d}T = c_n \cdot \mathrm{d}T - p \cdot \mathrm{d}v \\ c_p \cdot \mathrm{d}T = c_n \cdot \mathrm{d}T - v \cdot \mathrm{d}p \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \left(c_n - c_v\right) \cdot \mathrm{d}T = p \cdot \mathrm{d}v \\ \left(c_n - c_p\right) \cdot \mathrm{d}T = -v \cdot \mathrm{d}p \end{cases}$$

Făcând raportul ultimelor două relații, rezultă:

$$\frac{p \cdot \mathrm{d}v}{c_n - c_v} = -\frac{v \cdot \mathrm{d}p}{c_n - c_p} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}p}{p} + \frac{c_n - c_p}{c_n - c_v} \cdot \frac{dv}{v} = 0$$

Raportul $\dfrac{c_n - c_p}{c_n - c_v}$ se notează cu "$n$" şi se numeşte exponent politropic.

Cu această notație se obține forma diferențială a legii transformării politropice, care se observă că este similară cu cea a transformării adiabatice, cu deosebirea că în loc de exponentul adiabatic $k$ apare exponentul politropic $n$:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + n \cdot \frac{dv}{v} = 0 \tag{4.92}$$

Prin integrare analogă cu cea din cazul transformării adiabatice, se obține şi forma integrală a legii transformării politropice:

$$p \cdot v^n = \text{const.} \tag{4.93}$$

Pentru o transformare finită 1→2, legea transformării politropice se scrie:

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{n}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{n-1}} \tag{4.94}$$

Exponentul politropic $n$ poate avea orice valoare reală (de la -∞ până la +∞), dar valoarea sa trebuie să fie constantă pentru ca transformarea să fie simplă.

În general, pentru o transformare politropică dată, valoarea exponentului politropic se poate determina experimental. Dacă se cunoaşte natura chimică a gazului ideal, deci valoarea exponentului adiabatic $k$ şi capacitățile clorice masice $c_p$ şi $c_v$, se poate calcula $c_n$. Din relația de definiția a exponentului politropic se obține: $c_n - c_p = n \cdot c_n - n \cdot c_v$.

Din relația lui Mayer: $c_p = k \cdot c_v$ şi atunci: $c_n \cdot (n-1) = c_v \cdot (n-k)$, de unde rezultă:

$$c_n = c_v \cdot \frac{n-k}{n-1} = \frac{c_p}{k} \cdot \frac{n-k}{n-1} \tag{4.95}$$

Relațiile pentru calculul parametrilor de proces şi pentru variația parametrilor calorici de stare deduse pentru transformarea adiabatică rămân valabile şi în cazul unei transformări politropice, dacă se înlocuieşte exponentul adiabatic $k$ cu exponentul politropic $n$.

Variația energiei interne specifice masice:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_v \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.96}$$

Variația entalpiei specifice masice:

$$\Delta i = i_2 - i_1 = c_p \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.97}$$

Căldura specifică masică (schimbată de o masă unitară de gaz ideal):

$$q_{12} = c_n \cdot \left(T_2 - T_1\right) \tag{4.98}$$

Lucrul mecanic exterior specific masic:

$$l_{12} = \frac{p_1 \cdot v_1}{1-n} \cdot \left[ \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{1-n} - 1 \right] = \frac{p_1 \cdot v_1}{1-n} \cdot \left[ \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-n}{n}} - 1 \right] = \frac{R_\mathrm{i}}{n-1} \cdot \left(T_1 - T_2\right) \tag{4.99}$$

Lucrul mecanic exterior specific masic:

$$l_{\mathrm{t}12} = \frac{n \cdot p_1 \cdot v_1}{n-1} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{n \cdot R_\mathrm{i}}{n-1} \cdot \left(T_1 - T_2\right) = n \cdot l_{12} \tag{4.100}$$

Transformările simple sunt cazuri particulare care pot fi obținute din transformarea politropică dând exponentului politropic *n* anumite valori particulare în relațiile 4.93 şi 4.95.

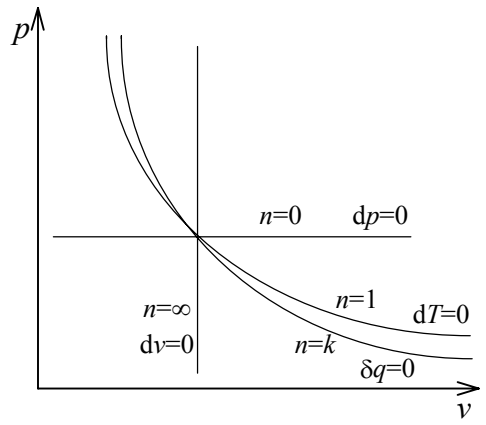



Figura 4.7: Transformările simple în diagrama *p*-*v*

Pentru transformarea izobarică:

$n = 0, \quad \Rightarrow \quad p = \text{ct.}, \quad \Rightarrow \quad c_n = c_p$

Pentru transformarea izotermică:

$n = 1, \quad \Rightarrow \quad p \cdot v = \text{ct.}, \quad \Rightarrow \quad c_n = \infty$

Pentru transformarea adiabatică:

$n = k, \quad \Rightarrow \quad p \cdot v^k = \text{ct.}, \quad \Rightarrow \quad c_n = 0$

Pentru transformarea izocorică:

$n = \infty, \quad \Rightarrow \quad v = \text{ct.}, \quad \Rightarrow \quad c_n = c_v$

Cazurile particulare de transformări simple de mai sus sunt reprezentate grafic în diagrama *p*-*v* din figura 4.7.

# 5. AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

## *5.1 Introducere*

Conform celor arătate anterior în capitolul 3, principiul întâi al termodinamicii este o lege cantitativă, generalizată sub forme legii conservării energiei (sau a energie şi masei, în teoria relativității). Această lege permite conversia liberă a oricărei forme de energie (internă, mecanică, electrică, magnetică etc.) în orice altă formă de energie, cu singura condiție ca variația energiei unui sistem să fie egală cu diferența dintre cantitatea de energie primită şi cea cedată, indiferent de tipul de interacțiuni prin care are loc schimbul de energie. Fiind o lege cantitativă, principiul întâi al termodinamicii este exprimat matematic prin relații de egalitate.

Exemple de procese reale care confirmă principiul întâi al termodinamicii se cunosc din experiența comună: transformarea energiei electrice în căldură într-un conductor electric cu rezistență finită, transformarea energiei mecanice în energie internă prin mişcarea unui rotor paletat în interiorul unui fluid, atingerea echilibrului termic prin schimb de căldură între două sisteme de temperaturi diferite aflate în contact termic etc.

Tot din experiența comună se constată însă că există un sens preferențial în care se desfăşoară spontan unele procese. Dacă două sisteme aflate în contact termic au aceeaşi temperatură, nu este de aşteptat ca, după un timp oricât de lung, unul dintre ele să se răcească de la sine cedând căldură celuilalt sistem, care să se încălzească. Transformarea energiei mecanice în energie internă se poate realiza prin căderea liberă a unui corp care îşi cedează energia potențială, prin intermediul unui fir înfăşurat pe un tambur, axului rotorului paletat. Prin frecarea paletelor cu particulele fluidului lucrul mecanic se transformă în căldură şi duce la creşterea energiei interne a fluidului. Nici în acest caz nu este însă de aşteptat ca, după un timp oricât de lung, energia internă a fluidului să se transforme spontan în energie mecanică şi prin răcirea fluidului să se ridice de la sine corpul care anterior a căzut liber. Aceste două exemple, care nu contrazic principiul întâi al termodinamicii, sunt suficiente pentru a arăta că acesta, cu toate că este necesar în studiul termodinamicii, nu este şi suficient pentru a explica procesele reale observate în natură.

În plus, se poate constata empiric că între diferitele forme de energie există diferențe calitative. Energia mecanică şi energia electrică se pot transforma în energie internă transmisă sub formă de căldură, prin frecare şi respectiv prin trecerea printr-un conductor electric cu rezistență finită. După cum se va vedea însă în subcapitolele următoare, energia internă primită sub formă de căldura de către un sistem nu poate fi transformată integral în energie mecanică transmisă sub formă de lucru mecanic, o parte din ea trebuind să fie cedată mediului ambiant.

Se constată astfel că este necesară definirea unei alte legi, care să poată caracteriza sensul preferențial de desfăşurare spontană a unor procese reale şi care să poată evidenția şi chiar măsura diferențele calitative dintre diferitele forme de energie, această lege fiind de fapt principiul al doilea al termodinamicii.

Fiind o lege calitativă, principiul al doilea al termodinamicii va fi exprimat matematic prin relații de inegalitate. Pentru scrierea acestor relații şi pentru studierea principiului al doilea este necesară definirea unui nou parametru de stare numit *entropie*, introdus de Clausius în anul 1854 (şi denumit tot de acesta entropie abia în 1965).

Istoria principiului al doilea începe cu lucrarea publicată de Carnot în 1824, printre cei mai importanți oameni de ştiință care au contribuit ulterior la studiul acestuia numărându-se Clausius, Kelvin, Gibbs, Maxwell, Boltzmann, Planck, Poincaré, Carathéodory şi Born).

## 5.2 Procese ciclice. Surse de căldură

Un proces termodinamic în timpul căruia un sistem, plecând dintr-o stare inițială, suferă mai multe transformări în urma cărora revine în starea de echilibru inițială fără să treacă de două ori printr-o aceeaşi stare intermediară, se numeşte *proces ciclic*. Reprezentarea grafică într-o diagramă plană a transformărilor cvasistatice care compun un proces ciclic se numeşte *ciclu termodinamic*. În figura 5.1 este reprezentat un proces ciclic oarecare în diagrama *p*-*v*.

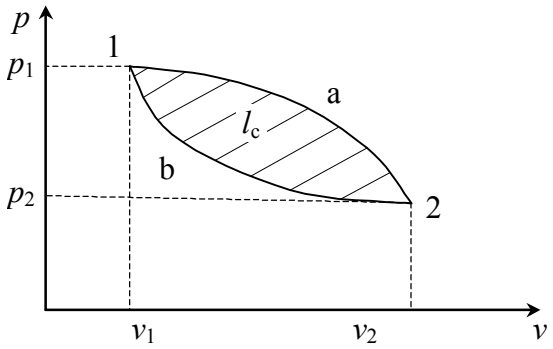



Figura 5.1: Ciclu termodinamic oarecare în diagrama *p*-*v*

Considerăm un sistem oarecare (pentru care este valabilă diagrama *p*-*v* din figura 5.1) aflat inițial în starea 1, care suferă o transformare cvasistatică pe drumul a (notată 1→a→2) în urma căreia ajunge în starea 2, după care revine în starea inițială 1 printr-o altă transformare, pe drumul b (notată 2→b→1). Curbele celor două transformări care compun procesul ciclic formează astfel în diagrama *p*-*v* un contur închis (1a2b1). Starea inițială de echilibru 1 a sistemului considerat este caracterizată de anumite valori ale parametrilor de stare. Când sistemul revine în starea inițială 1, toți parametrii de stare revin la valorile corespunzătoare acestei stări, indiferent de stările intermediare prin care a trecut sistemul pe parcursul procesului ciclic. Aceasta înseamnă că variația totală a oricărui parametru de stare în urma parcurgerii unui proces ciclic (care prin definiție formează un contur închis) este nulă, adică integrala curbilinie pe un contur închis a oricărui parametru de stare este nulă (una dintre proprietățile parametrilor de stare), adică:

$$\oint \mathrm{d}p = \oint \mathrm{d}v = \oint \mathrm{d}T = \oint \mathrm{d}u = \oint \mathrm{d}i = 0 \tag{5.1}$$

Conform celor prezentate anterior (vezi cap. 3), lucrul mecanic fiind un parametru de proces, valorile sale pe parcursul transformărilor cvasistatice depind de drumul transformărilor. Aceste mărimi se pot reprezenta grafic în diagrama *p*-*v* pentru lucrul mecanic exterior, tehnic şi de deplasare. Căldura fiind de asemenea un parametru de proces, depinde şi ea de drumul transformării şi poate fi reprezentată grafic, dar într-o altă diagramă (*T*-*s*), care va fi studiată în unul din subcapitolele următoare, după definirea entropiei.

Dacă transformarea directă 1→2 are loc pe drumul (a) şi transformarea inversă 2→1 are loc tot pe drumul (a), atunci este evident că lucrul mecanic tehnic specific $l_{t1a2}$ produs la transformarea directă 1→a→2 este egal cu $l_{t2a1}$, consumat la transformarea inversă 2→a→1, presupunând ambele transformări cvasistatice şi desfăşurare într-un proces reversibil. În acest caz însă nu se poate vorbi despre un proces ciclic, deoarece sistemul trece de două ori nu numai prin una, ci prin toate stările intermediare.

Pentru ca un sistem să primească la transformarea directă un lucru mecanic mai mare decât cel consumat la transformarea inversă, pe care să îl poată furniza ciclic unui consumator exterior, transformarea inversă trebuie să aibă loc pe un alt drum, de exemplu pe drumul b, deci trebuie ca sistemul să parcurgă un proces ciclic. În cazul din figura 5.1, lucrul mecanic tehnic specific $l_{t1a2}$ produs la transformarea directă 1→a→2 este mai mare decât $l_{t2b1}$, consumat la

transformarea inversă 2→b→1. Suma algebrică a lucrurilor mecanice tehnice schimbate pe parcursul transformărilor care compun ciclul se numeşte *lucru mecanic ciclic* sau *lucru mecanic al ciclului* şi se notează $l_c$. Pentru cazul reprezentat în figura 5.1, se poate scrie:

$$l_c = l_{t1a2} - l_{t2b1} \tag{5.2}$$

Pe baza principiului I al termodinamicii se poate demonstra că lucrul mecanic al ciclului este egal şi cu suma tuturor lucrurilor mecanice exterioare schimbate pe parcursul întregului proces ciclic, precum şi cu suma tuturor căldurilor schimbate pe parcursul întregului proces ciclic. Forma diferențială a expresiilor matematice ale principiului întâi:

$$\mathrm{d}u = \delta q - \delta l$$

$$\mathrm{d}i = \delta q - \delta l_t ,$$

considerând procesul ciclic ca o sumă infinită de procese elementare şi ținând cont de proprietatea parametrilor de stare exprimată prin relația 5.1, rezultă prin integrare pe conturul închis de ciclu:

$$\oint \mathrm{d}u = \oint \delta q - \oint \delta l = 0$$

$$\oint \mathrm{d}i = \oint \delta q - \oint \delta l_t = 0 ,$$

de unde rezultă imediat că:

$$\oint \mathrm{d}q = \oint \delta l = \oint \delta l_t = l_c \tag{5.3}$$

Ciclurile termodinamice teoretice studiate pentru a fi utilizate în practică sunt în general compuse dintr-un număr finit şi relativ mic de transformări simple. Putem atunci descompune integralele pe contur închis ale parametrilor de proces din relația 5.3, care au sensul unor sume infinite de cantități elementare pentru tot procesul ciclic, în integralele definite corespunzătoare transformărilor simple care compun ciclul. Considerând ciclul oarecare din figura 5.1 ca fiind compus din două transformări simple (directă 1→a→2 şi inversă 2→b→1), rezultă:

$$\int_1^{2(a)} \delta q + \int_2^{1(b)} \delta q = \int_1^{2(a)} \delta l + \int_2^{1(b)} \delta l = \int_1^{2(a)} \delta l_t + \int_2^{1'b)} \delta l_t \tag{5.4}$$

În lucrarea sa publicată în 1824, Carnot a arătat că, pentru a putea parcurge un proces ciclic, un sistem termodinamic trebuie să schimbe căldură cu cel puțin două surse de căldură de temperaturi diferite (afirmație considerată ulterior ca prima enunțare a principiului al doilea al termodinamicii). Sursa de căldură cu temperatură mai mare se numeşte *sursă caldă* şi prin convenție temperatura sa se notează în general cu "$T$". Sursa de căldură cu temperatură mai mică se numeşte *sursă rece* şi temperatura sa se notează cu "$T_0$". Căldura schimbată cu sursa caldă se notează cu "$Q$", iar căldura specifică schimbată de unitatea de masa se notează cu "$q$". Căldura schimbată cu sursa rece se notează cu "$Q_0$", iar căldura specifică schimbată de unitatea de masa se notează cu "$q_0$". Cu aceste notații, forma integrală a relației 5.4 se scrie, tot pentru ciclul oarecare din figura 5.1:

$$q + q_0 = l_{1a2} + l_{2b1} = l_{t1a2} + l_{t2b1} = l_c \tag{5.5}$$

Căldurile şi lucrurile mecanice schimbate pe parcursul transformărilor care compun procesul ciclic pot fi pozitive sau negative (conform convenției de semne stabilite în cadrul capitulului 3), sumele din relația 5.5 fiind sume algebrice.

## 5.3 Maşini termice motoare şi generatoare

O instalație construită astfel încât în interiorul său un anumit sistem parcurge un proces ciclic se numeşte *maşină termică*. Sistemele utilizate în maşinile termice sunt în general fluid şi se numesc *fluide de lucru* sau *agenți termici*. Fluidele de lucru sunt lichide sau gaze, în unele maşini termice putând să aibă loc şi schimbări ale stării de agregare (procese de vaporizare şi condensare).

Un ciclu termodinamic este reprezentat grafic în diagrama *p-v* ca un contur închis, deci sistemul nu trece de două ori prin aceeaşi stare. În cazul în care fluidul de lucru parcurge ciclul în sens orar (de exemplu în cazul ciclului oarecare din figura 5.1 pe drumul 1a2b1) ciclul se numeşte *ciclu motor*. O maşină termică în care fluidul de lucru evoluează după un ciclu motor se numeşte *maşină termică motoare* sau *motor termic*.

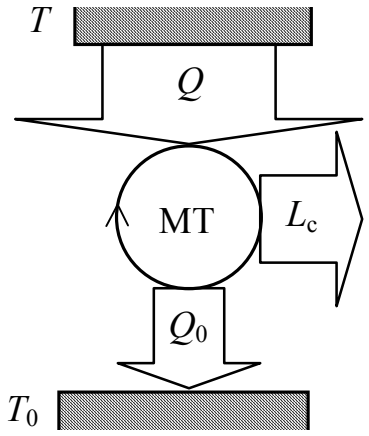



Figura 5.2: Maşină termică motoare (motor termic)

O maşină termică motoare este reprezentată schematic în figura 5.2. Cercul din mijloc (notat MT de la denumirea de motor termic) reprezintă schematic ciclul termodinamic, sensul (orar) de parcurgere a acestuia fiind simbolizat prin săgeata din partea stângă. Pe parcursul unui ciclu, fluidul de lucru preia căldura $Q$ de la sursa caldă cu temperatura $T$. O parte din aceasta este transformată în lucrul mecanic ciclic $L_c$, iar cealaltă parte ($Q_0$) este cedată sursei reci cu temperatura $T_0<T$ (fapt simbolizat prin poziționarea sursei reci sub sursa caldă).

Conform principiului I al termodinamicii, deoarece la sfârşitul unui ciclu sistemul revine în starea inițială, rezultă că şi energia internă revine la valoarea corespunzătoare acestei stări. Atunci este evident că se poate scrie următoarea relație între cantitățile de energie schimbate sub formă de căldură şi lucru mecanic pe parcursul unui ciclu:

$$L_c = Q - |Q_0| = Q + Q_0 \tag{5.6}$$

Scrierea explicită "$-|Q_0|$" se utilizează numai pentru a evidenția faptul că maşina termică motoare cedează căldură sursei reci, deci aceasta are valoare negativă.

Maşinile termice motoare se utilizează pentru transformarea energiei termice consumate (căldura preluată de la sursa caldă) în energie mecanică utilă (lucrul mecanic ciclic furnizat la arborele maşinii). Se poate atunci defini *randamentul termic* al maşinii termice motoare (notat "$\eta_t$") ca raportul dintre ceea ce este util ($L_c$) şi ceea ce este consumat ($Q$), adică:

$$\eta_t = \frac{L_c}{Q} = \frac{L}{Q} = \frac{Q - |Q_0|}{Q} = 1 - \frac{|Q_0|}{Q} \tag{5.7}$$

Atunci când este evident că este vorba despre un proces ciclic se poate renunța la notarea explicită cu indicele "c" a lucrului mecanic ciclic, după cum se vede în relația 5.7.

Randamentul termic se poate exprima şi în funcție de parametrii intensivi de proces (pentru o masă unitară de fluid de lucru), precum şi în funcție de puterea furnizată la arborele motorului termic şi fluxul de căldură preluat de la sursa caldă, respectiv:

$$\eta_t = \frac{l_c}{q} = \frac{l}{q} = \frac{q - |q_0|}{q} = 1 - \frac{|q_0|}{q} \tag{5.8}$$

$$\eta_t = \frac{P}{\dot{Q}} = \frac{P}{\dot{Q}} = \frac{\dot{Q} - |\dot{Q}_0|}{\dot{Q}} = 1 - \frac{|\dot{Q}_0|}{\dot{Q}} \tag{5.9}$$

Un ciclu termodinamic poate fi parcurs de fluidul de lucru şi în sens trigonometric, caz în care se numeşte *ciclu generator*. O instalaţie în care fluidul de lucru parcurge un ciclu generator se numeşte *maşină termică generatoare*. Aceasta extrage căldură de la sursa rece şi cedează căldură sursei calde. Pentru a putea funcţiona, unei maşini termice generatoare trebuie să i se furnizeze din exterior lucru mecanic. Conform principiului I al termodinamicii, căldura $Q$ cedată sursei calde este egală (în valoare absolută) cu suma dintre căldura $Q_0$ extrasă de la sursa rece şi lucrul mecanic $L$ furnizat la arborele maşinii. După scopul în care sunt utilizate, maşinile termice generatoare sunt de două tipuri: *pompe de căldură* şi *maşini frigorifice*.

Pompele de căldură sunt utilizată pentru a prelua căldură de la o sursă cu temperatură prea mică pentru a mai putea fi utilizată în scopuri practice şi a o ceda, împreună cu lucrul mecanic furnizat la arbore, sursei calde cu o temperatură suficient de mare pentru a putea fi utilizată în anumite scopuri practice. Temperatura sursei reci depinde de natura sursei de căldură, dar are în general valori mai mari decât temperatura mediului ambiant. Ca surse reci pentru pompele de căldură se utilizează fluide reziduale din unele procese industriale, stratul superficial al scoarţei terestre până la adâncimi de 200-300 m (pompe de căldură cu sursă subterană), sau chiar acumulări mari de apă (lacuri naturale sau artificiale). Temperatura sursei calde depinde de scopul urmărit, de exemplu 35-45°C în cazul încălzirii pardoselilor sau pereţilor, 50-55°C în cazul preparării apei calde pentru consum menajer, sau 80-90°C în cazul încălzirii spaţiilor cu calorifere.

Maşinile frigorifice sunt utilizate pentru a scădea temperatura sursei reci sub valoarea temperaturii mediului ambiant (instalaţii de climatizare, frigidere, congelatoare etc.). Căldura extrasă de la sursa rece este evacuată, împreună cu lucrul mecanic consumat la arbore, de obicei în mediul ambiant, astfel încât temperatura sursei calde maşinii frigorifice este în general egală cu temperatura mediului ambiant. În figura 5.3 sunt reprezentate schematic o pompă de căldură (ale cărei mărimi sunt notate cu indicele "p") şi o maşină frigorifică (ale cărei mărimi sunt notate cu indicele "f").

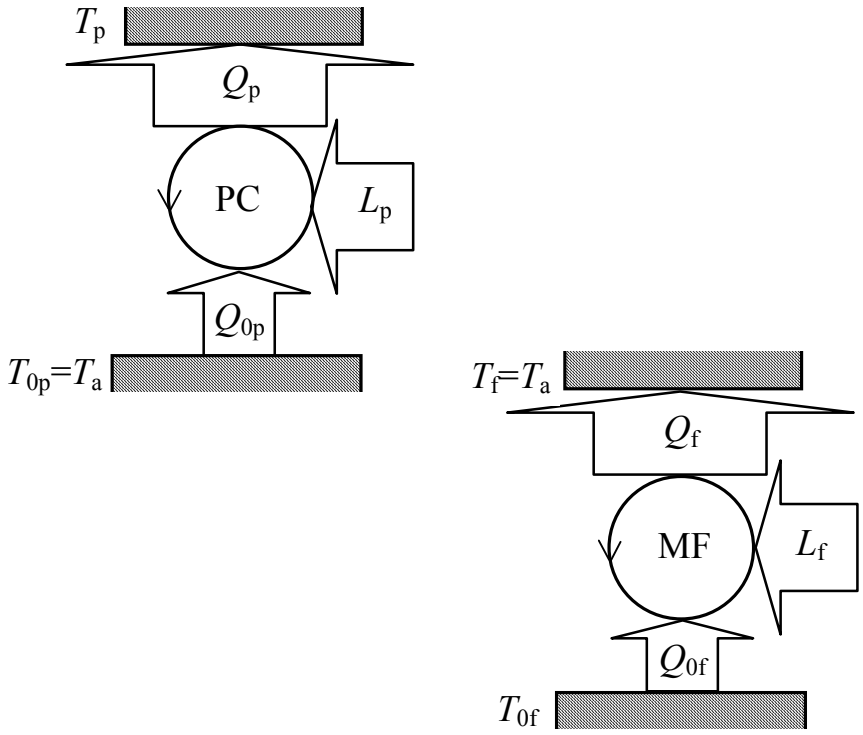



Figura 5.3: Pompa de căldură (PC) şi maşina frigorifică (MF) reprezentate schematic

Pe parcursul unui ciclu, ambele maşini termice generatoare preiau căldura $Q_0$ de la sursa rece, primesc lucrul mecanic $L$ din exterior şi suma lor o cedează sub formă de căldură $Q$ sursei calde, adică:

$$|Q| = Q_0 + |L| \tag{5.10}$$

Spre deosebire de maşinile termice motoare, pentru maşinile termice generatoare nu se poate defini un randament termic, deoarece valoarea acestora ar putea fi supraunitară (>1).

Pentru pompa de căldură se defineşte *eficienţa termică*, notată $\varepsilon_p$, în mod analog randamentului termic, respectiv ca raport între ceea ce se produce util (în acest caz căldura $Q$ cedată sursei calde) şi ceea ce se consumă (lucrul mecanic $L$ care trebuie furnizat din exterior):

$$\varepsilon_p = \frac{|Q|}{|L|} = \frac{|Q|}{|Q| - Q_0} > 1 \tag{5.11}$$

Pentru maşina frigorifică se defineşte *eficienta termică*, notată $\varepsilon_f$, ca raportul dintre ce este util (căldura $Q_0$ extrasă pentru răcirea sursei reci) şi ceea ce se consumă (lucrul mecanic $L$ furnizat din exterior la arborele maşinii):

$$\varepsilon_f = \frac{Q_0}{|L|} = \frac{Q_0}{|Q| - Q_0} \leq 1 \quad \text{sau} \geq 1 \tag{5.12}$$

## *5.4 Procese reversibile şi ireversibile*

În primul capitol, un *proces reversibil* a fost definit ca un proces termodinamic în cursul căruia un sistem poate suferi o transformare directă şi una inversă în urma cărora revine în starea iniţială fără a apărea modificări remanente nici în sistem şi nici în mediul exterior. Dacă pentru ca o transformare să fie cvasistatică este suficient ca sistemul să treacă numai prin stări de echilibru, pentru ca procesul să fie reversibil se impun şi condiţii asupra mediului exterior, nu numai asupra sistemului. Este deci necesar ca schimburile de energie care au loc prin frontierele sistemului sub formă de căldură şi lucru mecanic în timpul transformării directe şi inverse să fie egale şi de sens contrar.

Se pot imagina diferite procese reversibile, ca de exemplu: curgerea în regim staţionar a unui fluid cu viscozitate nulă printr-un ajutaj convergent-divergent adiabatic; pendulul ideal (matematic); circuitul L-C paralel cu rezistenţă electrică nulă etc.

Putem de exemplu considera un piston care se deplasează fără frecare în interiorul unui cilindru în care închide un gaz ideal. Dacă atât cilindrul cât şi pistonul sunt perfect adiabatici şi pistonul se deplasează cu viteză infinit mică, atunci procesul de destindere urmată de comprimare până în starea iniţială este un proces reversibil. Dacă sistemul este introdus într-un termostat, iar deplasarea pistonului are loc tot fără frecare şi cu viteză infinit mică, atât la destindere cât şi la comprimare, procesul este de asemenea reversibil. Termostatul este un sistem cu masa suficient de mare în comparaţie cu a sistemului pentru ca temperatura sa să rămână constantă indiferent de cantităţile de energie schimbate cu sistemul şi în acest caz reprezintă mediul exterior pentru sistemul considerat. Căldura elementară pe care termostatul o cedează sistemului în timpul unei destinderi elementare datorate unei deplasări infinit mici a pistonului cu o viteză infinit mică este egală cu căldura elementară pe care o preia de la sistem în timpul comprimării elementare similare până la revenirea în starea iniţială. Deci atât sistemul cât şi mediul exterior (în acest caz termostatul) revin la starea iniţială în urma procesului direct şi invers, fără a apărea modificări remanente nici în sistem nici mediul exterior, ceea ce înseamnă că un astfel de proces este reversibil.

Procesul reversibil este însă un caz ideal. Acesta nu poate fi realizat în practică, dar poate fi utilizat ca termen de comparație, pentru a evalua în ce măsură procesele reale se apropie de procesele ideale reversibile.

În cazul în care un proces nu este reversibil, acesta se numeşte *proces ireversibil*.

Condiția ca transformările care au loc în timpul procesului să fie cvasistatice pentru ca procesul să fie reversibil este general valabilă. Dacă cel puțin o stare intermediară este în afară de echilibru, atunci transformările directă şi inversă nu mai pot avea loc pe acelaşi drum. În exemplul considerat anterior, dacă deplasarea pistonului are loc cu viteză finită, atunci la destindere presiunea va fi mai mică pe suprafața pistonului şi va creşte cu depărtarea de acesta, iar la destindere presiunea va fi mai mare pe suprafața pistonului şi va scădea cu depărtarea de acesta, deci stările intermediare nu vor fi stări de echilibru şi evident transformările directă şi inversă vor avea loc pe drumuri diferite. În acest caz, căldurile şi lucrurile mecanice schimbate pe parcursul transformărilor directă şi inversă nu mai pot fi egale deoarece, fiind parametrii de proces, depind de drumul transformării, astfel încât un asemenea proces este ireversibil.

În exemplul anterior am impus şi condiția ca pistonul să se deplaseze în cilindru fără frecare. Nici acest lucru nu se poate realiza în practică, deoarece pentru a închide etanş gazul din cilindru pistonul trebuie să exercite o anumită presiune pe oglinda cilindrului. În acest caz, forța de frecare va consuma lucru mecanic atât la destindere cât şi la comprimare, acesta fiind disipat sub formă de căldură în mediul exterior, ceea ce reprezintă o pierdere de energie, adică energia nu se transformă în forma dorită. Pistonul nu va reveni în poziția inițială, deci vor apărea modificări remanente în sistem. Căldura disipată în mediul exterior poate produce modificări remanente şi în mediul exterior. Procesul real este şi în acest caz ireversibil.

Căldura trece spontan (“de la sine”) întotdeauna de la un sistem cu temperatură mai mare la un sistem cu temperatură mai mică, niciodată invers, deci schimbul de căldură între două sisteme cu o diferență finită de temperatură este un proces ireversibil. Pentru a putea extrage căldura de la sistemul cu temperatură mai mică şi a o ceda celui cu temperatură mai mare este necesară utilizarea unei maşini termice generatoare, căreia trebuie să i se furnizeze lucru mecanic din exterior, deci vor apărea modificări remanente cel puțin în mediul exterior.

În exemplul anterior, între sistem şi mediul exterior trebuie să existe o diferență finită de temperatură pentru ca acestea să poată schimba căldură pe parcursul transformărilor directă şi inversă. În interiorul cilindrului temperatura nu va fi constantă în acest caz, variind dinspre peretele exterior spre axa acestuia, deci stările intermediare nu vor fi stări de echilibru şi deci procesul va fi ireversibil.

Procesele ideale care au fost enumerate anterior ca exemple de procese reversibile nu pot fi realizate în realitate decât ca procese ireversibile. Orice fluid real are viscozitate finită, deci în timpul curgerii apar forțe de frecare între particulele acestuia. Pendulul real trebuie să se mişte într-un câmp gravitațional, pentru a exista forța de greutate, caz în care există şi forțe de frecare în punctul în care este suspendat pendulul; în plus, dacă pendulul nu se mişcă în vid absolut, apare şi o forță de frecare cu mediul ambiant. Circuitul L-C paralel nu poate fi realizat practic cu rezistență electrică nulă, astfel încât o parte din energia electrică este disipată sub formă de căldură în mediul înconjurător.

Cauzele care produc ireversibilitatea unui proces se numesc *surse de ireversibilitate*. Deoarece ireversibilitatea este în general asociată unor pierderi de energie (prin disipare în mediul exterior), identificarea surselor de ireversibilitate este importantă pentru găsirea unor soluții de limitare a efectelor acestora şi deci de limitare a pierderilor.

Absența surselor de ireversibilitate atât din sistem cât şi din mediul exterior duce al conceptul de *ireversibilitate totală*. În practică este uneori convenabilă studierea unor procese în care sursele de ireversibilitate lipsesc numai din sistem sau numai din mediul exterior, numite *reversibile intern* şi respectiv *reversibile extern*.

## 5.5 Ciclul Carnot

La începutul secolului XIX, Nicolas Sadi Carnot a studiat procesele ciclice motoare şi a arătat că randamentul termic maxim dintre toate ciclurile posibile între aceleaşi temperaturi extreme ($T$ şi $T_0$) este obţinut de un ciclu ideal reversibil compus din două transformări izotermice şi două transformări adiabatice, fluidul de lucru fiind un gaz ideal. Acest ciclu se numeşte în prezent *Ciclul Carnot*, iar randamentul său termic se numeşte *randament Carnot* şi se notează $\eta_C$.

În figura 5.4 este reprezentat ciclul Carnot motor în diagrama $p$-$v$. Din starea 1, starea cu parametrii cei mai ridicaţi (presiunea şi temperatura maxime), fluidul de lucru se destinde izotermic (la temperatura $T$) până în starea 2, unitatea de masă preluând căldura specifică $q$ de la sursa caldă, după care se destinde adiabatic până la temperatura minimă ($T_0$). Urmează comprimarea izotermică până în starea 4, în timpul căreia fluidul de lucru cedează căldura specifică masică $q_0$ sursei reci şi comprimarea adiabatică până în starea iniţială 1.

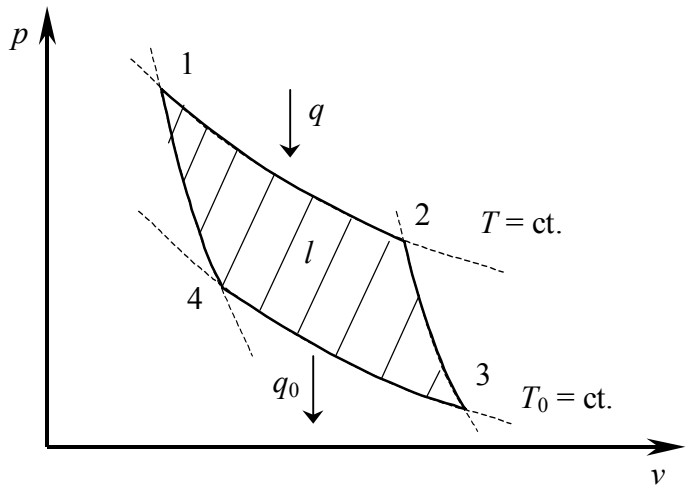



Figura 5.4: Ciclul Carnot în diagrama $p$-$v$

Se poate imagina o instalaţie formată din două turbine şi două compresoare montate pe acelaşi arbore, în care fluidul de lucru parcurge un ciclu Carnot. Pentru ca procesul să fie reversibil, este necesar ca toate cele patru transformări simple să fie cvasistatice. În plus, pe parcursul transformărilor izotermice temperatura fluidului de lucru trebuie să fie egală cu cea a sursei cu care schimbă căldură ($T$ şi respectiv $T_0$) şi deci este necesar ca fluidul de lucru să curgă cu viteză infinit mică prin turbina şi compresorul izotermice pentru a permite schimbul de căldură în aceste condiţii. Prin turbina şi compresorul adiabatice fluidul de lucru trebuie însă să curgă cu viteză infinit mare pentru a nu avea timp să schimbe căldură cu mediul exterior. În general transformările din turbine şi compresoare sunt considerate adiabatice, deoarece fluidele curg cu viteză relativ mare şi în plus se pot izola termic suficient de bine. Este însă imposibil de construit turbine sau compresoare izotermice şi este de asemenea imposibil ca în aceeaşi instalaţie fluidul să curgă cu viteze infinit mari în unele părţi şi cu viteze infinit mici în altele. În concluzie ciclul Carnot nu poate fi realizat practic, servind însă drept criteriu de comparaţie pentru ciclurile maşinilor termice reale.

Lucrul mecanic ciclic specific masic este egal în diagrama $p$-$v$ cu aria suprafeţei cuprinsă în interiorul ciclului şi poate fi calculat ca suma algebrică a lucrurilor mecanice specifice masice de acelaşi tip şi respectiv a căldurilor specifice masice schimbate pe parcursul celor 4 transformări simple. Pentru a calcula randamentul Carnot se vor analiza toate cele patru transformări simple ale fluidului de lucru, care este un gaz ideal perfect.

**Destinderea izotermică 1→2** are loc la temperatura sursei calde $T = T_1 = T_2$.

Conform relațiilor 4.82 şi 4.83, căldura primită de la sursa caldă şi lucrul mecanic tehnic furnizat în exterior (ambele pozitive) sunt:

$$q = q_{12} = l_{t12} = R_i \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} > 0 \tag{5.13}$$

**Destinderea adiabatică 2→3** are loc între temperaturile extreme $T = T_2$ şi $T_0 = T_3$.

Conform relației 4.90, lucrul mecanic tehnic furnizat în exterior este:

$$l_{t23} = -c_p \cdot (T_3 - T_2) = c_p \cdot (T_2 - T_3) = c_p \cdot (T - T_0) > 0 \tag{5.14}$$

**Comprimarea izotermică 3→4** are loc la temperatura sursei reci $T_0 = T_3 = T_4$.

Analog relației 5.13, căldura cedată sursei reci şi lucrul mecanic tehnic primit din exterior (ambele negative) sunt:

$$q_0 = q_{34} = l_{t34} = R_i \cdot T_0 \cdot \ln \frac{p_3}{p_4} < 0 \tag{5.15}$$

**Comprimarea adiabatică 4→1** are loc între temperaturile extreme $T_0 = T_4$ şi $T = T_1$.

Analog relației 5.14, lucrul mecanic tehnic primit din exterior este:

$$l_{t41} = -c_p \cdot (T_1 - T_4) = c_p \cdot (T_2 - T_3) = c_p \cdot (T_0 - T) = -l_{t23} \tag{5.16}$$

Se observă că întregul lucru mecanic tehnic produs la destinderea adiabatică 2→3 este consumat pentru comprimarea adiabatică 4→1, deci lucrul mecanic ciclic furnizat de unitatea de masă de fluid de lucru este egal cu suma algebrică a căldurilor sau a lucrurilor mecanice tehnice schimbate pe parcursul transformărilor izotermice:

$$l = q + q_0 = l_{t12} + l_{t34} = R_i T \ln \frac{p_1}{p_2} + R_i T_0 \ln \frac{p_3}{p_4} = R_i T \ln \frac{p_1}{p_2} - R_i T_0 \ln \frac{p_4}{p_3} \tag{5.17}$$

Aplicând transformărilor 2→3 şi 4→1 legea transformărilor adiabatice (relațiile 4.88):

$$\frac{p_2}{p_3} = \left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{\frac{k}{k-1}} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad \text{şi respectiv:} \quad \frac{p_1}{p_4} = \left(\frac{T_1}{T_4}\right)^{\frac{k}{k-1}} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}}$$

se observă imediat că:

$$\frac{p_2}{p_3} = \frac{p_1}{p_4} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p_4}{p_3} = \frac{p_1}{p_2}$$

şi atunci relația 5.17 se poate scrie sub forma:

$$l = q - |q_0| = R_i \cdot (T - T_0) \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{5.18}$$

Înlocuind relațiile de mai sus în relația 5.8, rezultă că randamentul Carnot este:

$$\eta_C = \frac{l}{q} = \frac{R_i (T - T_0) \ln \frac{p_1}{p_2}}{R_i T \ln \frac{p_1}{p_2}} = \frac{T - T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{T} \tag{5.19}$$

Din expresia randamentului termic (5.8) şi cea a randamentului Carnot (5.19) rezultă că raportul căldurilor este egal cu raportul surselor cu care acestea sunt schimbate:

$$\eta_t = 1 - \frac{|q_0|}{q} = 1 - \frac{T_0}{T} = \eta_C \quad \Leftrightarrow \quad \frac{|q_0|}{q} = \frac{T_0}{T} \tag{5.20}$$

Ciclul Carnot poate fi parcurs şi în sens trigonometric, ca ciclu generator. În acest caz se extrage căldura $q_0$ la temperatura $T_0$ şi se evacuează căldura q la temperatura $T$, prin cheltuirea unui lucru mecanic $l$. Acest ciclu este utilizat ca termen de comparaţie pentru maşinile frigorifice şi pompele de căldură. Pe baza relaţiilor anterioare se poate demonstra imediat că eficienţele pompei de căldură şi maşinii frigorifice Carnot sunt:

$$\varepsilon_{\mathrm{pC}} = \frac{|q|}{|q| - q_0} = \frac{T}{T - T_0} \tag{5.21}$$

şi respectiv:

$$\varepsilon_{\mathrm{fC}} = \frac{q_0}{|q| - q_0} = \frac{T_0}{T - T_0} \tag{5.22}$$

## *5.6 Enunţuri ale principiului al doilea al termodinamicii*

Primul principiu al termodinamicii este o lege a conservării şi transformării energiei. Este deci, o lege cantitativă şi în consecinţă se exprimă matematic printr-o relaţie de egalitate şi în plus nu impune nici un fel de restricţii în cea ce priveşte formele de energie care se transformă din una în alta, atâta timp cât suma lor rămâne constantă. În practică s-a observat însă că există fenomene care nu pot fi explicate numai pe baza acestui principiu. A apărut necesitatea de a formula şi o lege calitativă, care să explice fenomenele observate în natură. Această lege a fost generalizată sub denumirea de principiul al II-lea al termodinamicii. Fiind o lege calitativă, ea va fi exprimată matematic printr-o relaţie de inegalitate. Ca şi principiul I al termodinamicii, principiul al II-lea a devenit prin generalizare o lege universală a naturii.

Prima enunţare a principiului al doilea al termodinamicii este considerată în prezent ca fiind dată de Carnot în lucrarea despre procesele ciclice motoare publicată în 1824, în care a afirmat:

"*O maşină termică motoare nu poate produce ciclic lucru mecanic decât dacă fluidul de lucru schimbă căldură cu două surse de căldură de temperaturi diferite*".

Trebuie precizat faptul că la acea dată principiul I al termodinamicii nu era cunoscut şi că întreaga lucrare se bazează pe teoria caloricului (abandonată definitiv la scurt timp după aceea. Enunţul de mai sus este de fapt o sinteză a afirmaţiilor lui Carnot utilizând noţiunile acceptate în prezent. În lucrarea sa Carnot introduce noţiunile de ciclu termodinamic şi surse caldă şi rece, încercând să demonstreze afirmaţia de mai sus fără a arăta că enunţă un principiu.

În 1849, Kelvin arată că rezultatele studiilor experimentale asupra principiului întâi al termodinamicii din lucrările publicate de Mayer şi Joule între 1840 şi 1848 contrazic teoria caloricului, pe care se bazează lucrarea lui Carnot.

În 1850, Clausius rezolvă această contradicţie considerând enunţul lui Carnot ca un principiu al termodinamicii, deci care nu poate fi demonstrat prin utilizarea unor alte principii, ca de exemplu cel al caloricului. Clausius a reformulat (şi numerotat) ambele principii ale termodinamicii, dând ca enunţ pentru principiul al doilea afirmarea ireversibilităţii unui proces real (trecerea spontană a căldurii de corpul mai cald la cel mai rece) sub forma:

"*Este imposibil pentru o maşină care funcţionează de la sine (care nu este ajutată din exterior prin nici un mijloc) să transporte căldură de la un corp de temperatură dată pe un altul la o temperatură mai mare*".

Utilizând acest enunţ ca principiu, Clausius a demonstrat afirmaţia care se numeşte în prezent *Teorema lui Carnot*. Formularea "*de la sine*" arată faptul că în natură există sensuri preferenţiale în care se produc spontan procesele reale şi sensuri pentru care este nevoie de consum de energie furnizată din exterior.

În 1851, Kelvin a dat un alt enunț pentru principiu al doilea al termodinamicii (des utilizat în tratările clasice ale acestui principiu) sub forma:

"*Este imposibil, cu ajutorul unui agent material fără viață, să se dezvolte în mod continuu un efect mecanic din orice porțiune de materie prin răcirea sa sub temperatura celui mai rece dintre obiectele din mediul înconjurător*".

În 1897, Planck a arătat că principiul al doilea al termodinamicii poate fi utilizat pentru a determina reversibilitatea sau ireversibilitatea unui proces şi a dat un nou enunț (similar celui dat de Kelvin) şi anume:

"*Este imposibil de construit o maşină termică motoare care să lucreze ciclic şi să nu producă nici un alt efect decât ridicarea unei greutăți şi răcirea unui rezervor de căldură*".

Se poate demonstra că enunțurile date de Clausius, Kelvin şi Planck au aceleaşi consecințe, deci că ele sunt echivalente. O astfel de maşină ar produce lucru mecanic prin absorbirea căldurii de la o singură sursă, producând numai răcirea acesteia, sursă care ar putea fi chiar mediul ambiant, deci practic nelimitată, astfel încât această maşină ar fi de fapt un *perpetuum mobile*. Ostwald a reformulat aceste enunțuri astfel încât să semene cu un enunț clasic al principiului întâi, sub forma:

"*Este imposibilă construirea unui perpetuum mobile de speța a doua (sau de ordinul al doilea)*".

Prin perpetuum mobile de speța a doua se înțelege o maşină termică de tipul celor definite de enunțurile anterioare ale principiului al doilea, a cărei funcționare nu contrazice însă principiul întâi al termodinamicii.

Planck a mai arătat că "toate procesele în care intervine frecarea sunt ireversibile", sau generalizând "toate procesele naturale sunt ireversibile". Se poate de asemenea demonstra că orice afirmare a ireversibilității unui proces real poate fi considerată ca o enunțare a principiului al doilea al termodinamicii.

Aceste formulări duc la concluzia că lucrul mecanic, ca energie ordonată, poate fi transformat integral în energie internă sau în altă formă de energie, pe când energia internă se poate transforma numai parțial în lucru mecanic sau în altă formă de energie, adică capacitatea ei de transformare este mai mică decât energiile ordonate: energia electrică sau mecanică. Între diferitele forme de energie există deci diferențe calitative.

Pe baza relației de egalitate între raportul căldurilor schimbate cu sursele de căldură şi raportul temperaturilor acestora în cazul unui ciclu reversibil (relația 5.20), Kelvin a definit scara absolută de temperatură (care în prezent îi poartă numele), arătând ca această scară nu depinde de natura nici unui sistem şi că modul în care a fost definită o face echivalentă cu scara de temperatură a termometrului cu gaz ideal la volum constant (definită în capitolul 2).

## *5.7 Entropia*

Principiul al doilea al termodinamicii evidențiază diferențele calitative dintre diferitele forme de energie, reversibilitatea şi ireversibilitatea proceselor, sensul preferențial în care se desfăşoară spontan procesele reale.

Fiind o lege calitativă, principiul al doilea al termodinamicii va fi exprimat prin relații de inegalitate. Pentru a putea scrie aceste relații este necesar să se definească un parametru de stare nou, măsurabil direct sau indirect, care să se poată modifica cel puțin în anumite condiții particulare într-un singur sens, pentru ca variația acestuia să fie o măsură calitativă a formelor de energie şi a gradului de ireversibilitate a proceselor. Acest nou parametru de stare a fost introdus de Clausius şi denumit *entropie*.

Considerăm un ciclu reversibil oarecare parcurs de un gaz ideal, reprezentat grafic în diagrama *p-v* în figura 5.5.

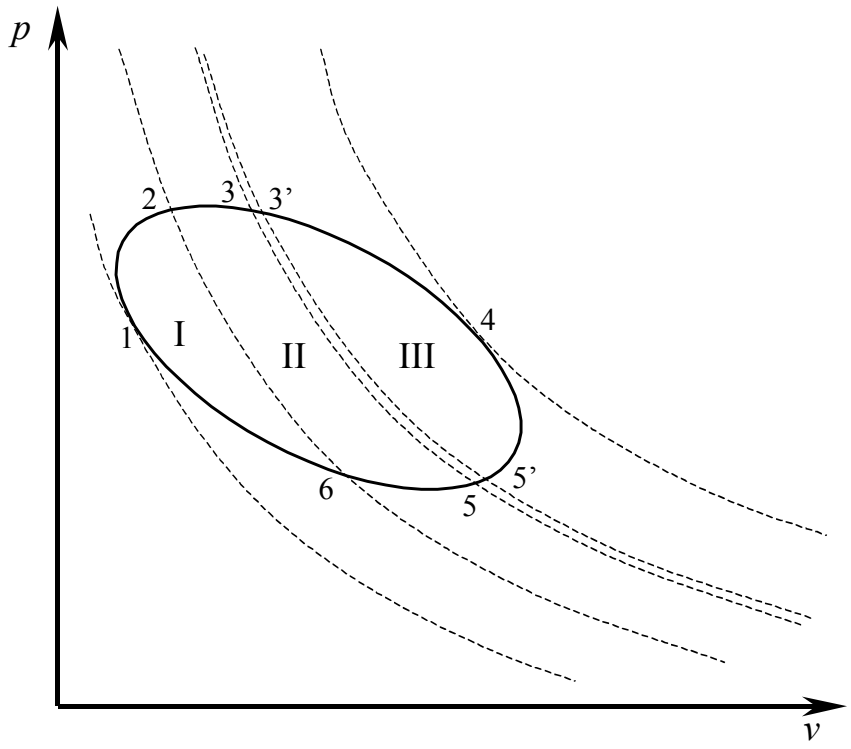



Figura 5.5: Ciclu reversibil oarecare în diagrama *p*-*v*

Alegem din familia adiabatelor din planul *p*-*v* cele două adiabate tangente exterior în punctele 1 şi 4 la ciclul oarecare ales iniţial şi încă două care îl intersectează în punctele 2 şi 6 şi respectiv 3 şi 5. În acest fel ciclul iniţial a fost împărţit în trei cicluri şi anume: ciclul I (1261), ciclul II (23562) şi ciclul III (3453). Cum în diagrama *p*-*v* lucrul mecanic ciclic este egal cu aria suprafeţei închise de ciclu, este evident că prin însumarea ciclurilor I, II şi III se obţine ciclul oarecare ales iniţial. Într-adevăr, lucrul mecanic produs la destinderea adiabatică 2→6 în ciclul I este consumat pentru comprimarea adiabatică 6→2 în ciclul II, iar lucrul mecanic produs la destinderea adiabatică 3→5 în ciclul II este consumat pentru comprimarea adiabatică 5→3 în ciclul III.

Considerăm acum că intersectăm ciclul oarecare ales iniţial cu un număr foarte mare de adiabate, astfel încât acestea să fie infinit apropiate între ele, ca de exemplu adiabata 3→5 de adiabata 3'→5'. Dacă numărul adiabatelor care intersectează ciclul oarecare este suficient de mare, atunci punctele 3 şi 3' şi respectiv 5' şi 5 sunt infinit apropiate, iar transformările 3→3' şi 5'→5 sunt transformări elementare. Am împărţit astfel ciclul iniţial într-un număr foarte mare de cicluri elementare de tipul ciclului (33'5'53).

Pentru fiecare ciclu elementar astfel definit, deoarece transformările care fac parte din ciclul oarecare iniţial sunt transformări elementare, acestea pot fi acceptate ca izotermice (stările extreme fiind infinit apropiate). Atunci fiecare ciclu elementar este un ciclu Carnot, transformările elementare (de tipul 3→3' şi 5'→5) fiind izotermice, iar cele finite (de tipul 3'→5' şi 5→3) fiind adiabatice, deci relaţia 5.20 este valabilă pentru fiecare ciclu elementar. Deoarece transformările izotermice sunt transformări elementare, căldurile schimbate cu cele două surse sunt şi ele cantităţi elementare. Pentru un ciclu elementar Carnot oarecare "j" putem atunci scrie relaţia 5.20 sub forma:

$$\frac{\delta Q_{\mathrm{j}}}{T_{\mathrm{j}}} = \frac{\left|\delta Q_{0\mathrm{j}}\right|}{T_{0\mathrm{j}}} \quad \text{sau} \quad \frac{\delta Q_{\mathrm{j}}}{T_{\mathrm{j}}} - \frac{\left|\delta Q_{0\mathrm{j}}\right|}{T_{0\mathrm{j}}} = 0$$

Renunțând la scrierea explicită a faptului că întotdeauna căldura cedată surei reci este negativă şi renunțând şi la notarea cu indicele "0" a mărimilor corespunzătoare sursei reci, se poate scrie că pentru fiecare ciclu elementar Carnot suma tuturor rapoartelor dintre căldura schimbată şi temperatura sursei este nulă, adică

$$\frac{\delta Q_{\mathrm{j}}}{T_{\mathrm{j}}}+\frac{\delta Q_{0\mathrm{j}}}{T_{0\mathrm{j}}}=0 \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{\mathrm{j}}\frac{\delta Q}{T}=0$$

În relațiile de mai sus apar numai parametrii (de stare şi de proces) ai transformărilor izotermice elementare. Însumând ultima relație pentru toate cele "n" cicluri elementare Carnot în care a fost împărțit ciclul oarecare ales inițial se obține:

$$\sum_{\mathrm{j}=1}^{\mathrm{n}}\frac{\delta Q}{T}=0 \tag{5.23}$$

Aceasta înseamnă că suma rapoartelor dintre căldura schimbată şi temperatura sursei respective pentru toate transformările elementare (considerate izotermice) în care a fost împărțit ciclul oarecare ales inițial este nulă. În cazul în care numărul izotermelor cu care se intersectează ciclul oarecare tinde spre infinit, înseamnă că şi numărul transformările în care a fost împărțit acesta tinde spre infinit, deci acestea chiar sunt transformări elementare şi pot fi considerate izotermice în sensul că temperatura sursei cu care se schimbă căldură este egală cu temperatura fluidului de lucru în orice stare de echilibru de pe parcursul ciclului oarecare. În acest caz $\mathrm{n}\to\infty$ şi suma din relația 5.23 devine integrala curbilinie definită pe conturul închis de ciclul reversibil oarecare ales inițial, adică:

$$\oint\frac{\delta Q}{T}=0 \tag{5.24}$$

Integrala din relația 5.24 se numeşte "*integrala lui Clausius*". În orice ciclu reversibil integrala lui Clausius este nulă. Integrala fiind definită pe un contur închis, rezultă că expresia de sub integrală este diferențiala unui parametru de stare, deoarece aceasta este una dintre proprietățile parametrilor de stare. Acest nou parametru de stare a fost denumit de Clausius *entropie*, se notează cu "*S*" şi este un parametru extensiv din grupa parametrilor calorici de stare (ca şi energia internă şi entalpia). În relația de definiție a entropiei în formă diferențială se utilizează şi indicele "rev" pentru a evidenția faptul că integrala lui Clausius este nulă numai în cazul proceselor ciclice reversibile:

$$\mathrm{d}S=\frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}\quad\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\right] \tag{5.25}$$

Ca şi pentru orice alt parametru extensiv, se poate defini parametrul intensiv numit *entropie specifică masică* prin raportare la masa sistemului:

$$\mathrm{d}s=\frac{\mathrm{d}S}{m}=\frac{\delta q}{T}\quad\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}\cdot\mathrm{K}}\right] \tag{5.26}$$

Se observă că unitatea de măsură a entropiei specifice masice este identică cu cea a constantei termodinamice caracteristice a unui gaz ideal şi cu cea a capacității calorice specifice masice, dar spre deosebire de aceasta din urmă, unitatea de măsură a temperaturii [K] nu se poate înlocui cu [°C] deoarece în relația de definiție a entropiei nu apare o variație infinit mică a temperaturii, ci temperatura absolută *T*.

## 5.8 Proprietățile entropiei

Entropia fiind un parametru de stare extensiv, ea este o mărime aditivă, adică entropia unui sistem compus din mai multe subsisteme aflate în echilibru termic este egală cu suma entropiilor tuturor subsistemelor componente.

$$S = S_1 + S_2 + ... + S_n = \sum_{i=1}^{n} S_i \tag{5.27}$$

Entropia unui sistem într-o stare de echilibru în care are temperatura absolută $T$ se poate calcula integrând relația 5.25 între o stare de referință (de exemplu cea cu temperatura absolută 0) şi starea respectivă a sistemului, adică:

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} \tag{5.28}$$

Entropia este deci definită numai cu aproximația unei constante de integrare, în acest caz entropia sistemului la temperatura absolută 0 (notată $S_0$ în relația 5.28). Nernst a arătat că entropia sistemelor omogene la temperatura absolută zero este nulă. Această afirmație este uneori denumită principiul al treilea al termodinamicii, dar este în general cunoscută ca *Teorema lui Nernst*, nefiind recunoscută ca principiu al termodinamicii deoarece nu este general valabilă (ci doar pentru sisteme omogene) şi nu necesită definirea unui nou parametru de stare (ca şi celelalte principii), ci doar precizează o proprietate a unui parametru de stare definit în cadrul principiului al doilea.

În aplicațiile tehnice nu este necesară cunoaşterea constantei de integrare, deoarece se calculează numai variațiile entropiei, în unele cazuri fiind convenabil să se aleagă o altă stare de referință în care să se atribuie prin convenție entropiei valoarea 0. În cazul în care sistemul suferă o transformare cvasistatică, variația entropiei sale se poate calcula integrând relația de definiție în formă diferențială între stările extreme. În plus, căldura elementară schimbată de sistem se poate explicita din expresiile matematice ale principiului întâi, adică:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p \cdot dV}{T} = \int_1^2 \frac{dI - V \cdot dp}{T} \tag{5.29}$$

Fiind un parametru de stare, variația entropiei în timpul unei transformări nu depinde de drumul transformării, ci doar de stările extreme (inițială şi finală) de echilibru. Pentru a putea integra efectiv relațiile 5.29 trebuie să se cunoască ecuația termică de stare şi ecuațiile calorice de stare ale sistemului respectiv.

## 5.9 Calculul variațiilor de entropie

În cazul în care un sistem parcurge o transformare finită 1→2, în general nu ne interesează valorile absolute ale entropiei în stările extreme (1 şi 2), ci doar variația entropiei sistemului în timpul transformării. Aceasta se poate determina prin integrarea relației de definiție sub formă diferențială între stările1 şi 2.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS$$

În cazul în care sistemul suferă o transformare cvasistatică în cadrul unui proces reversibil, căldura schimbată se poate determina din expresiile matematice ale principiului întâi al termodinamicii:

$$\Delta S=\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}=\int_1^2 \frac{\mathrm{d}U+\delta L}{T}=\int_1^2 \frac{\mathrm{d}I+\delta L_{\text{t}}}{T}=\int_1^2 \frac{\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V}{T}=\int_1^2 \frac{\mathrm{d}I-V\mathrm{d}p}{T}$$

În cazul în care sistemul este un gaz ideal se pot utiliza ecuațiile calorice de stare şi ecuația termică de stare a gazului ideal. Pentru o masă unitară se poate scrie:

$$\Delta s=s_2-s_1=\int_1^2 \frac{\mathrm{d}u+p\mathrm{d}v}{T}=\int_1^2 \frac{c_v\mathrm{d}T}{T}+\int_1^2 \frac{p\mathrm{d}v}{T}=c_v\int_1^2 \frac{\mathrm{d}T}{T}+R_{\text{i}}\int_1^2 \frac{\mathrm{d}v}{v}=c_v\cdot\ln\frac{T_2}{T_1}+R_{\text{i}}\cdot\ln\frac{v_2}{v_1} \quad (5.30)$$

sau:

$$\Delta s=s_2-s_1=\int_1^2 \frac{\mathrm{d}i-v\mathrm{d}p}{T}=\int_1^2 \frac{c_p\mathrm{d}T}{T}-\int_1^2 \frac{v\mathrm{d}p}{T}=c_p\int_1^2 \frac{\mathrm{d}T}{T}-R_{\text{i}}\int_1^2 \frac{\mathrm{d}p}{p}=c_p\cdot\ln\frac{T_2}{T_1}-R_{\text{i}}\cdot\ln\frac{p_2}{p_1} \quad (5.31)$$

de unde rezultă că:

$$c_v\cdot\ln\frac{T_2}{T_1}+R_{\text{i}}\cdot\ln\frac{v_2}{v_1}=c_p\cdot\ln\frac{T_2}{T_1}-R_{\text{i}}\cdot\ln\frac{p_2}{p_1} \quad (5.32)$$

Din expresia de definiție a entropiei sub formă diferențială dată de Clausius se observă că în cazul general entropia unui sistem poate varia în ambele sensuri. Dacă sistemul primeşte căldură, aceasta este pozitivă, iar temperatura $T$ fiind de asemenea pozitivă, înseamnă că $\delta S>0$ adică entropia sistemului creste. Dacă sistemul cedează căldură, aceasta este negativă şi atunci $\delta Q<0$, deci entropia sistemului scade. Fiind un parametru de stare extensiv, entropia unui sistem se modifică şi dacă acesta schimbă masă cu mediul înconjurător.

Anterior am afirmat că noul parametru de stare necesar a fi introdus pentru principiul al doilea al termodinamici (entropia) trebuie să se poată modifica într-un singur sens cel puțin în anumite cazuri particulare, pentru a putea indica sensul preferențial de desfăşurare a proceselor reale şi pentru a putea evalua gradul de ireversibilitate a acestora.

Deoarece entropia se poate modifica în ambele sensuri atunci când sistemul schimbă cu mediul înconjurător energie sau masă, vom analiza cazul unui sistem închis şi izolat. Fiind un parametru de stare, entropia unui sistem închis şi izolat aflat în stare de echilibru trebuie să rămână constantă. Putem analiza cazul unui sistem compus din cel puțin două subsisteme care nu se află în echilibru termic între ele, de tipul celui din figura 2.1. În mult cazuri practice este însă necesar să se analizeze stările de neechilibru sau procesele ireversibile ale unor sisteme deschise şi/sau neizolate. În aceste cazuri se poate defini un sistem închis şi izolat prin izolarea, împreună cu sistemul analizat, a unei porțiuni suficient de mari din mediul exterior astfel încât eventualele interacțiuni prin frontiera imaginară considerată să poată fi neglijate.

Considerăm de exemplu o casă încălzită (cu temperatura $T_{\text{c}}$) aflată iarna în atmosfera terestră (cu temperatura aerului $T_{\text{a}} < T_{\text{c}}$). Casa este un sistem închis, dar nu şi izolat. Pentru a defini un sistem închis şi izolat, considerăm că sistemul de încălzire este oprit şi că izolăm, împreună cu casa, un volum suficient de mare din atmosfera terestră. Dacă suprafața imaginară care constituie frontiera sistemului astfel definit este suficient de departe de casă, temperatura aerului atmosferic nu se modifică datorită căldurii preluate de la casă (deci atmosfera este un termostat) şi chiar dacă prin frontiera imaginară exterioară a sistemului se schimbă masă (prin acțiunea vântului), acesta va avea aceeaşi temperatură, deci se poate accepta că sistemul astfel definit nu schimbă nici masă şi nici energie cu mediul exterior.

În interiorul sistemului definit mai sus, subsistemul casă va ceda căldură subsistemului atmosferă. Atunci entropia ambelor subsisteme se modifică. Entropia casei scade, iar entropia atmosferei creşte. Căldura schimbată este aceeaşi ca valoare absolută, dar este negativă pentru casă şi este pozitivă pentru atmosferă. Entropia totală a sistemului se poate şi ea modifica.

Conform proprietății de aditivitate a parametrilor de stare extensivi, variația totală a entropiei este egală cu suma variațiilor entropiilor tuturor subsistemelor care alcătuiesc sistemul, adică pentru un proces elementar:

$$\mathrm{d}S=\mathrm{d}S_\mathrm{a}+\mathrm{d}S_\mathrm{c} \tag{5.33}$$

Înlocuim variațiile elementare ale entropiilor celor două subsisteme cu relația de definiție a lui Clausius, ținând cont de faptul că aceeaşi căldură trece de la un subsistem la celălalt ( $\delta Q = \delta Q_\mathrm{a}=-\left|\delta Q_\mathrm{c}\right|$ ), adică:

$$\mathrm{d}S=\frac{\left|\delta Q\right|}{T_\mathrm{a}}-\frac{\left|\delta Q\right|}{T_\mathrm{c}}=\left|\delta Q\right|\left(\frac{1}{T_\mathrm{a}}-\frac{1}{T_\mathrm{c}}\right)=\left|\delta Q\right|\frac{T_\mathrm{c}-T_\mathrm{a}}{T_\mathrm{a}\cdot T_\mathrm{c}}\geq 0 \tag{5.34}$$

Deoarece aerul din casă are temperatură mai mare decât cel atmosferic ($T_\mathrm{c} > T_\mathrm{a}$) rezultă că ($T_\mathrm{c} - T_\mathrm{a}$) > 0, deci d$S$ > 0, adică entropia sistemului creste. Cum căldura trece întotdeauna de la corpul mai cald la cel mai rece, rezultă că întotdeauna entropia unui sistem închis şi izolat creşte atunci când în interiorul său are loc un proces ireversibil.

În timp, casa se răceşte până ajunge la temperatura aerului atmosferic. După timpul de relaxare, $T_\mathrm{a} = T_\mathrm{c}$, deci $T_\mathrm{c} - T_\mathrm{a} = 0$, deci d$S$ = 0 (entropia sistemului rămâne constantă). Deci la echilibru termic entropia unui sistem atinge valoarea maximă posibilă plecând dintr-o stare de neechilibru dată. Cu cât starea inițială a sistemului este mai departe de echilibru, cu atât creşterea de entropie este mai mare.

În exemplul anterior putem considera un proces reversibil în care casa ar schimba căldură cu aerul atmosferic având însă ambele aceeaşi temperatură. Un exemplu analog este o transformare izotermică a ciclului Carnot, pe parcursul căreia fluidul de lucru schimbă căldură cu o sursă de aceeaşi temperatură, procesul fiind şi în acest caz reversibil. În oricare din aceste cazuri, când în interiorul unui sistem au loc numai procese reversibile, din relația 5.34 se vede că entropia sistemului rămâne constantă.

Orice proces ireversibil are însă loc cu creşterea entropiei, adică ireversibilitatea creează întotdeauna entropie. Şi în cazul unui sistem aflat într-o stare în afară de echilibru care tinde spontan spre o stare de echilibru entropia creşte deoarece şi acest proces este ireversibil. Notând cantitatea elementară de entropie creată datorită ireversibilității unui proces elementar ireversibil cu $\delta S_\mathrm{irev}$, se poate scrie că în general:

$$\mathrm{d}S=\frac{\delta Q_\mathrm{rev}}{T}+\delta S_\mathrm{irev} \tag{5.35}$$

În cazul general, pentru un sistem care suferă o transformare finită $1\rightarrow 2$ se poate scrie relația 5.36, numită şi *inegalitatea lui Clausius*:

$$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2\frac{\delta Q_\mathrm{rev}}{T}+(S_\mathrm{irev})_{12}\geq\int_1^2\frac{\delta Q_\mathrm{rev}}{T} \tag{5.36}$$

În concluzie se poate spune că în cazul în care un proces este reversibil variația entropiei este egală cu integrala lui Clausius, iar dacă procesul este ireversibil variația entropiei este mai mare decât integrala lui Clausius.

O expresie des întâlnită în termodinamică se poate deduce din relația de definiție în formă diferențială a entropiei şi expresiile matematice ale principiului întâi pentru procese reversibile:

$$T\cdot\mathrm{d}s=\mathrm{d}u+p\cdot\mathrm{d}v=\mathrm{d}i-v\cdot\mathrm{d}p \tag{5.37}$$

sau, în forma generală scrisă pentru prima oară de Clausius şi denumită *ecuația fundamentală a termodinamicii*:

$$T\cdot\mathrm{d}S\geq\mathrm{d}U+p\cdot\mathrm{d}V \tag{5.38}$$

Se mai pot defini două funţii potenţial termodinamice, care sunt utilizate într-o altă metodă de tratare a proceselor termodinamice:

- entalpia liberă Gibbs: $G = I - T \cdot S$ (5.39)
- energia internă liberă Helmholtz: $F = U - T \cdot S$ (5.40)

## *5.10 Diagrama T - s*

În diagrama mecanică (*p*-*v*) se poate reprezenta grafic lucrurile mecanice, dar nu şi căldurile schimbate pe parcursul unei transformări. Conform postulatului de stare, starea unui sistem este determinată de valorile a doi parametri de stare independenţi. Deci orice stare de echilibru a unui sistem poate fi reprezentată într-o diagramă plană cu două axe de coordonate în funcţie de oricare doi parametri de stare independenţi aleşi. La studiul procesele care au loc în instalaţii termice se folosesc frecvent diagrame în care pe una dintre axele de coordonate (de obicei abscisa) este entropia specifică masică *s* [J/kg K]. Acestea se numesc *diagrame entropice* şi cele mai des întâlnite sunt diagramele *T-s* şi *i–s*.

Entropia fiind un parametru de stare definit în funcţie de căldura schimbată şi temperatura absolută a sistemului, este de aşteptat ca într-o diagramă plană *T-s* căldura specifică masică *q* să se poată reprezenta grafic în funcţie de temperatura absolută *T* şi entropia specifică masică *s*. În figura 5.6 este reprezentată în diagrama *T-s* o transformare cvasistatică 1→2 dintr-un proces reversibil şi o transformare nestatică $1 \rightarrow 2_{ir}$ din cadrul unui proces ireversibil desfăşurat din aceeaşi stare iniţială 1 până la o stare finală $2_{ir}$ aflată la aceeaşi temperatură cu starea finală 2 a transformării cvasistatice.

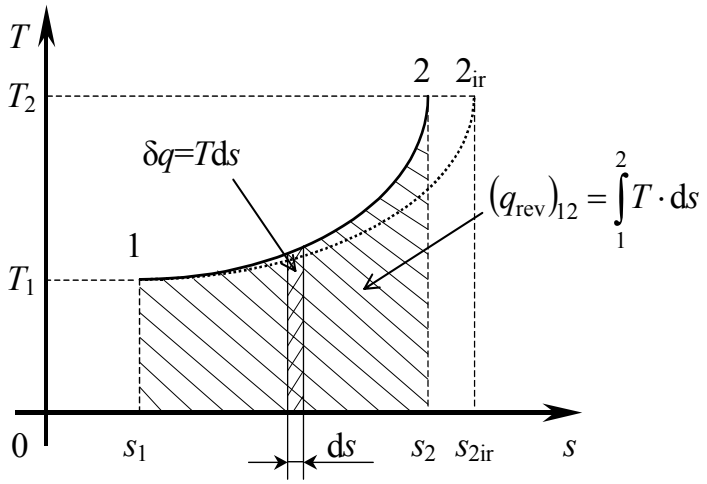



Figura 5.6: Transformare cvasistatică şi nestatică în diagrama *T-s*

Din relaţia de definiţie a entropiei specifice masice în formă diferenţială ($ds = \delta q_{rev}/T$) se observă imediat că se poate exprima căldura elementară specifică masică schimbată într-un proces reversibil elementar în funcţie de temperatura absolută *T* şi variaţia elementară a entropiei specifice masice d*s*:

$$\delta q_{rev} = T \cdot ds \tag{5.41}$$

iar pentru transformare finită cvasistatică 1→2 din figura 5.6 căldura specifică masică se poate calcula integrând relaţia 5.41 între stările extreme:

$$(q_{rev})_{12} = \int_1^2 T \cdot ds \tag{5.42}$$

Din figura 5.6 se observă că în diagrama *T*-s căldura elementară specifică masică ($\delta q_{rev}$) este egală cu aria dreptunghiului de lățime d*s* şi înălțime *T* (considerată constantă pentru transformarea elementară), iar căldura specifică masică $(q_{rev})_{12}$ cu aria suprafeței cuprinsă între curba transformării şi axa entropiilor (cu condiția ca sistemul de axe de coordonate să aibă originea în punctul 0 ($T = 0$ şi $s = 0$).

Deoarece stările de neechilibru nu se pot reprezenta grafic, transformările nestatice sunt reprezentate şi în diagrama *T*-*s* prin linii întrerupte. Din acest motiv căldura schimbată în timpul unui proces ireversibil nu poate fi reprezentată grafic în această diagramă. În cazul transformării nestatice $1 \rightarrow 2_{ir}$ din figura 5.6, starea finală $2_{ir}$ se află la dreapta stării finale 2 a transformării cvasistatice, la entropia specifică masică $s_{2ir} > s_2$, datorită entropiei generate de ireversibilitatea procesului. În cazul transformării nestatice inverse (nereprezentată în figura 5.6) din starea 2 până în starea finală $1_{ir}$ aflată la aceeaşi temperatură cu starea 1, aceasta s-ar afla de asemenea la dreapta stării 1, cu $s_{1ir} > s_1$, tot datorită entropiei create de ireversibilitate.

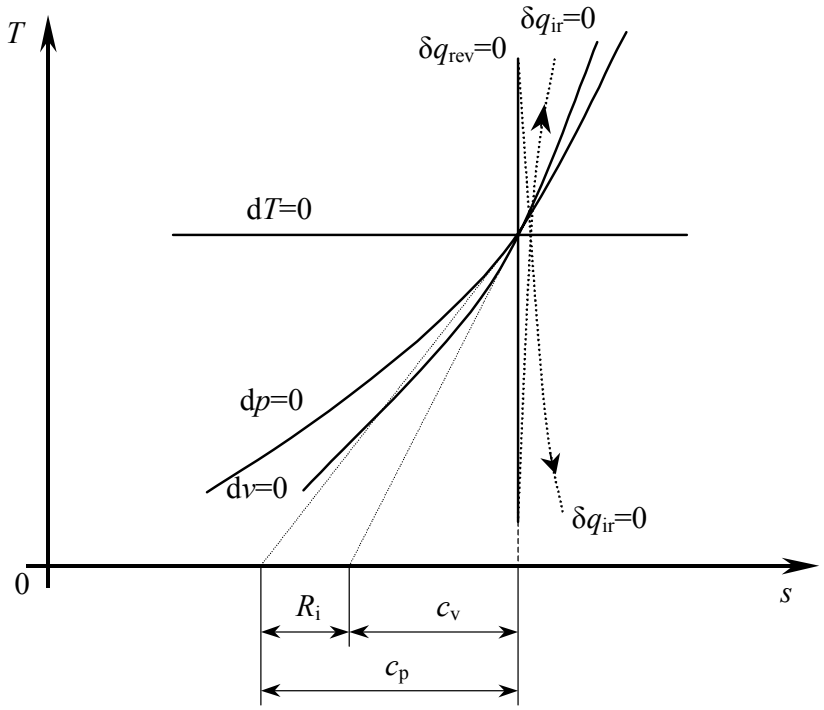



Figura 5.7: Transformările simple ale gazului ideal în diagrama *T*-*s*

În figura 5.7 sunt reprezentate transformările simple ale gazului ideal în diagrama *T*-*s*.

Izoterma ($dT = 0$) este evident o dreaptă orizontală, nu numai în cazul gazului ideal, ci pentru orice sistem, indiferent de natura sa chimică.

Din relația de definiție a entropiei în formă diferențială rezultă imediat că pentru o transformare adiabatică într-un proces reversibil $\delta q_{rev} = 0 \Rightarrow ds = 0$, deci în diagrama *T*-*s* aceasta este reprezentată printr-o dreaptă verticală (de entropie constantă) numită *izentropă*. Transformările adiabatice din procese ireversibile au loc cu creştere de entropie, deci vor fi reprezentate cu linie întreruptă curbă, starea finală aflându-se la dreapta stării inițiale, indiferent de sensul în care are loc transformarea. Aceste reprezentări sunt şi ele valabile pentru orice sistem, nu numai pentru gazul ideal, deoarece depind numai de relația de definiție a entropiei.

Pentru a putea însă reprezenta grafic în diagrama *T*-*s* izobarele şi izocorele trebuie să integrăm relația de definiție a entropiei pentru condițiile specifice transformării izobarice ($dp=0$) şi respectiv izocorice ($dv=0$), iar pentru aceasta este necesar să se cunoască ecuațiile de stare ale sistemului respectiv.

Pentru gazul ideal, în parametrii intensivi, utilizând expresiile matematice ale principiului întâi al termodinamicii, se poate scrie:

$$\mathrm{d}s = \frac{\delta q_{\mathrm{rev}}}{T} = \frac{\mathrm{d}u + p\cdot\mathrm{d}v}{T} = \frac{\mathrm{d}i - v\cdot\mathrm{d}p}{T} \tag{5.43}$$

Înlocuind diferențialele energiei interne specifice *masice* şi entalpiei specifice masice din ecuațiile calorice de stare respective şi impunând condițiile transformării izocorice şi respectiv izobarice, relațiile 5.43 se integrează astfel:

$$\mathrm{d}v = 0 \;\Rightarrow\; \mathrm{d}s = \mathrm{d}u/T = (c_{\mathrm{v}}\cdot\mathrm{d}T)/T \;\Rightarrow\; s = s_0 + c_{\mathrm{v}}\cdot\ln T \;\Rightarrow\; T = \mathrm{e}^{\frac{s-s_0}{c_{\mathrm{v}}}} \tag{5.44}$$

$$\mathrm{d}p = 0 \Rightarrow\; \mathrm{d}s = \mathrm{d}i/T = (c_{\mathrm{p}}\cdot\mathrm{d}T)/T \;\Rightarrow\; s = s_0 + c_{\mathrm{p}}\cdot\ln T \;\Rightarrow\; T = \mathrm{e}^{\frac{s-s_0}{c_{\mathrm{p}}}} \tag{5.45}$$

Din ecuațiile de mai sus se observă că în diagrama *T-s* izocorele şi izobarele gazului ideal sunt curbe exponențiale, $s_0$ fiind în ambele cazuri constanta de integrare. Acestea au însă pante diferite, determinate de subtangentele lor (raportul dintre funcție şi derivata sa).

Pentru transformarea izocorică:

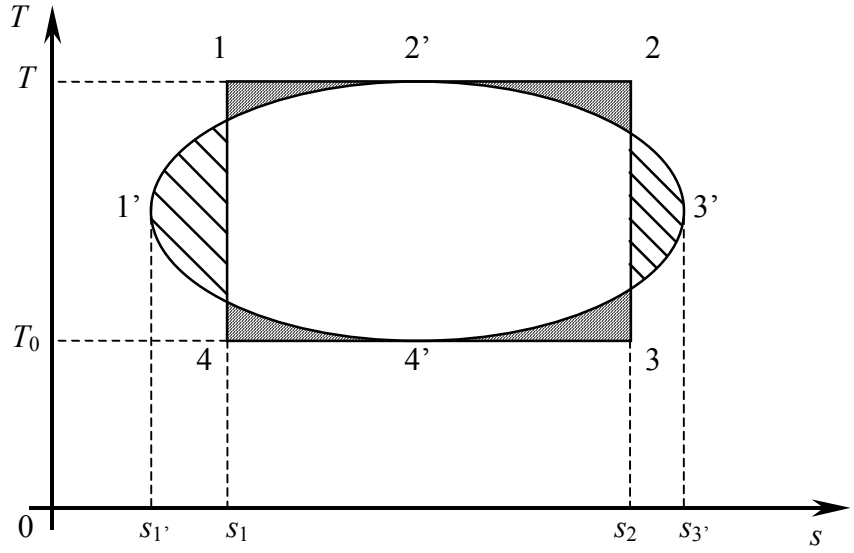
$$T' = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}s} = \frac{1}{c_{\mathrm{v}}} e^{\frac{s-s_0}{c_{\mathrm{v}}}} \quad\Rightarrow\quad \frac{T}{T'} = c_{\mathrm{v}} \tag{5.46}$$

Pentru transformarea izobarică:

$$T' = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}s} = \frac{1}{c_{\mathrm{p}}} e^{\frac{s-s_0}{c_{\mathrm{p}}}} \quad\Rightarrow\quad \frac{T}{T'} = c_{\mathrm{p}} \tag{5.47}$$

După cum se vede şi în diagrama din figura 5.7, deoarece conform relației lui Mayer întotdeauna $c_{\mathrm{p}} > c_{\mathrm{v}}$, panta izocorei este mai mare decât cea a izobarei.

În diagrama *T-s* se poate arăta grafic foarte uşor că randamentul ciclului Carnot este randamentul termic maxim posibil pentru un ciclu care se desfăşoară între aceleaşi temperaturi extreme. Pentru aceasta considerăm un ciclu oarecare (1'2'3'4'1'), care se desfăşoară între aceleaşi temperaturi extreme $T$ şi $T_0$ între care funcționează şi ciclul Carnot (12341), ambele închizând câte o suprafață cu arii egale, deci având acelaşi lucru mecanic ciclic (figura 5.8).




$$\eta_{\mathrm{C}} = \frac{l_{\mathrm{C}}}{q_{\mathrm{C}}} = \frac{\text{aria}\,(12341)}{\text{aria}\,(12s_2s_11)}$$

$$\eta_{\mathrm{t}} = \frac{l}{q} = \frac{\text{aria}\,(1'2'3'4'1')}{\text{aria}\,(1'2'3's_{3'}s_{1'}1')}$$

Figura 5.8: Ciclul Carnot şi un ciclu oarecare în diagrama *T-s*

Pentru ca lucrurile mecanice ciclice să fie egale, ariile haşurate în sens contrar trebuie să fie egale, adică aria (12341) = aria (1'2'3'4'1'). Căldura primită de ciclul oarecare este egală cu aria (1'2'3's$_3$'s$_1$1'), care este întotdeauna mai mare decât căldura primită de ciclul Carnot, egală cu aria (12s$_2$s$_1$1), şi deci întotdeauna randamentul termic al ciclului oarecare este $\eta_t < \eta_C$ randamentul Carnot.

## *5.11 Exergia şi anergia*

### 5.11.1 Definiții

Principiul al doilea al termodinamicii arată că nu toate formele de energie se pot transforma integral în alte forme de energie. Din acest motiv, pentru studiul calitativ al proceselor reale este utilizată noțiunea de *exergie*, notată "*Ex*", care este definită ca partea din energia totală a unui sistem care se poate transforma integral în altă formă de energie. Partea din energia unui sistem care nu se poate transforma în altă formă de energie se numeşte *anergie* şi se notează "*An*". În general energia totală a unui sistem este compusă din exergie şi anergie, adică:

$$E = Ex + An \quad [\text{J}] \tag{5.48}$$

sau în parametrii intensivi (pentru unitatea de masă):

$$e = ex + an \quad [\text{J/kg}] \tag{5.49}$$

În anumite cazuri particulare, una din cele două componente poate fi nulă. Energia electrică şi energia mecanică de exemplu conțin numai exergie. Energia mediului conține numai anergie. Energia internă conține însă atât exergie cât şi anergie, deoarece o parte din ea poate fi transformată în energie mecanică.

Exergia este deci o măsură a calității energiei. Cu cât conține mai multă exergie, cu atât este mai valoroasă energia respectivă.

Din principiul al doilea al termodinamicii rezultă imediat că sunt adevărate afirmațiile:

1. la toate procesele ireversibile se transformă exergie în anergie;
2. numai la procesele reversibile exergia rămâne constantă;
3. nu se poate transforma anergia în exergie.

Partea din energie care se transformă în anergie în timpul unui proces ireversibil se numeşte *exergie pierdută* şi se notează "$Ex_p$" Pentru un sistem care suferă o transformare din starea inițială 1 în starea finală 2 astfel încât energia sa totală rămâne constantă, se poate scrie, în cazul general:

$$Ex_1 + An_1 = Ex_2 + An_2$$

sau:
$$An_2 - An_1 = Ex_1 - Ex_2 = (Ex_p)_{12} \tag{5.50}$$

În cazul unui proces reversibil exergia pierdută este nulă, iar în cazul unui proces ireversibil exergia pierdută are valoare numerică pozitivă.

### 5.11.2 Exergia căldurii

Căldura poate fi transformată în lucru mecanic numai prin utilizarea unui ciclu motor. După cum a fost demonstrat anterior, randamentul Carnot este randamentul termic maxim care poate fi obținut (teoretic) pentru un ciclu motor desfăşurat între două temperaturi extreme date. Exergia căldurii $Q$ primită de sistem de la sursa caldă cu temperatura $T$ este deci lucrul mecanic ciclic $L$ obținut într-un ciclu Carnot cu temperatura minimă disponibilă a sursei reci, care este

temperatura mediului ambiant. Dacă am încerca să coborâm temperatura sursei reci sub temperatura mediului ambiant ar fi necesară utilizarea unei maşini frigorifice, care ar consuma lucru mecanic. Atunci exergia căldurii $Q$ primită de un sistem cu temperatura $T$ este:

$$Ex = \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \cdot Q \tag{5.51}$$

iar anergia acesteia este:

$$An = \frac{T_a}{T} \cdot Q \tag{5.52}$$

În cazul în care sistemul suferă o transformare $1 \rightarrow 2$ în timp ce primeşte căldura $Q_{12}$, exergia acesteia este:

$$Ex_{12} = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \cdot \delta Q = Q_{12} - T_a \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = Q_{12} - T_a \cdot \left[(S_2 - S_1) + (S_{ir})_{12}\right] \tag{5.53}$$

iar anergia acesteia este:

$$An_{12} = T_a \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = T_a \cdot \left[(S_2 - S_1) + (S_{ir})_{12}\right] \tag{5.54}$$

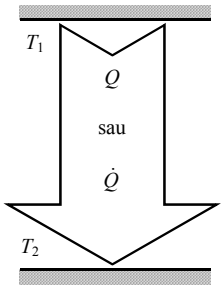
Pentru un proces ireversibil în care un sistem cu temperatura $T_1$ cedează căldura $Q$ unui alt sistem cu temperatura $T_2 < T_1$, exergia pierdută în timpul acestui proces este:

$$Ex_{p12} = Ex_1 - Ex_2 = \frac{T_a}{T_2} Q - \frac{T_a}{T_1} Q = T_a \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdot Q = T_a \cdot (S_{ir})_{12} \tag{5.55}$$

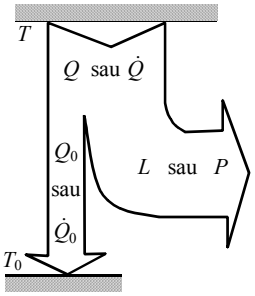
Procesele reale fiind ireversibile, ele duc la o degradare a energiei prin transformarea exergiei în anergie. Exergia pierdută este o măsură calitativă a pierderilor termodinamice datorită ireversibilității, la fel ca şi entropia creată datorită ireversibilității, între cele două mărimi existând şi o relație de proporționalitate, după cum se vede în relația 5.55. Tot din această relație se observă că exergia pierdută este cu atât mai mare cu cât este mai mare diferența de temperatură între cele două sisteme care schimbă căldură.

### 5.11.3 Diagrama fluxului exergetic - anergetic. Randamentul exergetic

Fluxurile sau cantitățile de energie schimbate în timpul unui proces termodinamic pot fi reprezentate grafic prin săgeți a căror lățime este proporțională cu parametrul pe care îl simbolizează. O astfel de diagramă se numeşte *diagrama Sankey* şi este o reprezentare grafică numai a principiului întâi al termodinamicii. În figura 5.9 sunt prezentate diagramele Sankey pentru un proces de schimb de căldură (fig. a) şi respectiv o maşină termică motoare (fig. b).




a)




b)

Figura 5.9: Diagramele Sankey pentru schimb de căldură (a) şi maşină termică motoare (b)

După cum se observă din figura 5.9, diagrama Sankey nu dă nici o informaţie despre principiul al doilea al termodinamicii, despre reversibilitatea sau ireversibilitatea proceselor, sau despre cât din energia disponibilă a fost efectiv transformată într-o formă utilă.

Pentru a putea reprezenta grafic şi informaţii de acest tip se pot utiliza diagrame ale fluxurilor exergetice şi anergetice schimbate în timpul proceselor reale, în care fiecare săgeată proporţională cu o anumită căldură sau lucru mecanic este împărţită în două benzi de culori diferite proporţionale cu exergia şi respectiv cu anergia cantităţii respective de energie.

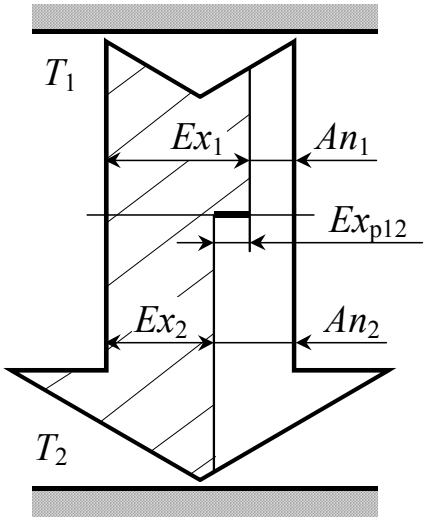



Figura 5.10: Diagrama fluxului exergetic – anergetic pentru transferul de căldură

În figura 5.10 este reprezentată diagrama fluxului exergetic - anergetic pentru procesul de schimb de căldură între sistemele cu temperaturile $T_1 > T_2$ analog celui din figura 5.9 a). Se observă că este reprezentat printr-o linie orizontală locul în care se petrece efectiv procesul, iar exergia pierdută $Ex_{p12}$ este reprezentată în acest loc ca un segment de grosime mai mare.

Pentru cazuri particulare se trec în diagramă valorile numerice ale temperaturilor, exergiilor, anergiilor şi exergiei pierdute, astfel încât se pune clar în evidenţă faptul că pierderea de exergie este cu atât mai mare cu cât este mai mare diferenţa de temperatură dintre sistemele care schimbă căldură. În cazul reprezentat în figura 5.10, din aceeaşi căldură $Q$ cedată de sistemul cu temperatură mai mare doar $Ex_2$ mai poate fi transformată în altă formă de energie de către sistemul mai rece, deci calitatea aceleiaşi cantităţi de energie scade cu valoarea exergiei pierdute.

În figura 5.11 sunt reprezentate diagramele fluxului exergetic – anergetic pentru o maşină termică motoare reversibilă (a) şi una ireversibilă (b).

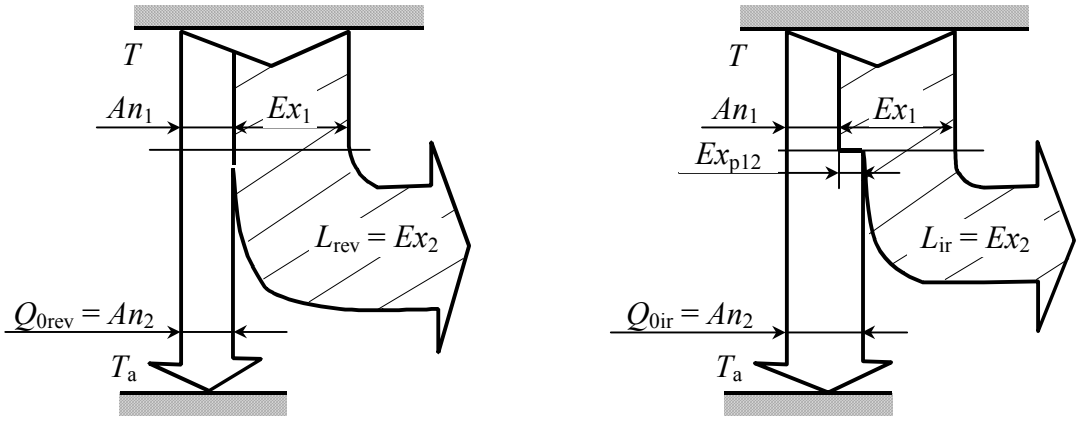



Figura 5.11: Diagrama fluxului exergetic - anergetic pentru maşina termică motoare reversibilă a) şi ireversibilă b)

În ambele cazuri prezentate în figura 5.11, lucrul mecanic maxim posibil se obţine atunci când temperatura sursei reci este egală cu temperatura mediului ambiant ($T_0 = T_a$), caz în care toată căldura cedată sursei reci conţine numai anergie, ea nemaiputând fi transformată în nici o altă formă de energie, adică $Q_0 = An_2$ indiferent dacă procesul ciclic este reversibil sau ireversibil. Presupunând că ambele maşini termice reprezentate în figura 5.11 primesc aceeaşi căldură $Q$ de la sursa caldă cu aceeaşi temperatură $T$, lucrul mecanic maxim este produs de către ciclul Carnot.

Presupunând că maşina termică reprezentată în figura 5.11 a) funcţionează după ciclul Carnot, randamentul termic al acesteia este randamentul Carnot şi se poate scrie:

$$\eta_C = \frac{L_{rev}}{Q} = \frac{Q - Q_{0rev}}{Q} = \frac{Ex_1}{Q} = \frac{Ex_2}{Q} \tag{5.56}$$

Pentru maşina termică motoare reprezentată în figura 5.11 b), care funcţionează după un ciclu ireversibil, randamentul termic se poate scrie:

$$\eta_t = \frac{L_{ir}}{Q} = \frac{Q - Q_{0ir}}{Q} = \frac{Ex_2}{Q} = \frac{Ex_1 - Ex_{p12}}{Q} \tag{5.57}$$

Pierderea care poate fi redusă prin îmbunătăţirea performanţelor maşinii termice motoare ireversibile este exergia pierdută $Ex_{p12}$, prin reducerea căreia randamentul termic se apropie de valoarea randamentului Carnot. Pentru a pune clar în evidenţă performanţa maşinii termice motoare ireversibile este util să se definească *randamentul exergetic*, acesta fiind raportul dintre exergia produsă şi cea primită, arătând astfel cât de mult lucru mecanic se obţine efectiv din cel maxim disponibil teoretic, sau cât de mult se apropie maşina reală respectivă de cea ideală care lucrează după ciclul Carnot. Randamentul exergetic este atunci:

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_2}{Ex_1} = \frac{Ex_1 - Ex_{p12}}{Ex_1} = 1 - \frac{Ex_{p12}}{Ex_1} \tag{5.58}$$

sau, ţinând cont de relaţiile 5.56 şi 5.57:

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_1 - Ex_{p12}}{Ex_1} \cdot \frac{Q}{Q} = \frac{\dfrac{Ex_1 - Ex_{p12}}{Q}}{\dfrac{Ex_1}{Q}} = \frac{\dfrac{Q - Q_{0ir}}{Q}}{\dfrac{Q - Q_{0rev}}{Q}} = \frac{\eta_t}{\eta_C} \tag{5.59}$$

# 6. GAZE REALE, VAPORI

## *6.1 Proprietățile gazelor reale*

*Gazul ideal* este definit ca fiind un gaz cu molecule punctiforme (fără volum propriu) între care nu există forțe de interacțiune. În plus, am arătat că orice gaz real tinde spre comportarea gazului ideal atunci când presiunea lui tinde spre zero. În practică, se constată că la presiuni relativ mari şi la temperaturi relativ mici comportarea gazelor reale se abate semnificativ de cea a gazului ideal. Această abatere creşte cu apropierea de stări de condensare, când gazele reale se numesc vapori. Abaterile de la legile gazului ideal apar deoarece, în aceste condiții, distanțele dintre molecule scad şi deci nici volumul propriu al moleculelor, nici forțele de interacțiune dintre ele, nu mai pot fi neglijate. În plus, substanțele reale pot trece, în funcție de valorile parametrilor de stare, prin mai multe stări de agregare.

Partea omogenă din punct de vedere fizic a unui sistem neomogen se numeşte *fază*. Fazele sunt delimitate între ele prin suprafețe de separație pe care cel puțin un parametru de stare sau o proprietate fizică suferă o discontinuitate, adică o variație bruscă („în salt") a valorii. Fazele se pot afla în aceeaşi stare de agregare, sau în stări de agregare diferite. În cazul unor picături de ulei plutind pe apă, ambele faze sunt în stare de agregare lichidă, având însă volume specifice diferite. În cazul unui lichid care vaporizează, o fază este lichidă, iar una gazoasă. Picăturile de lichid din primul exemplu şi bulele de vapori din al doilea formează, fiecare, câte o singură fază, separată în mai multe volume.

Conform *regulii fazelor*, stabilită de Gibbs, numărul $\beta$ de faze care pot coexista într-o stare de echilibru a unui sistem format din $\alpha$ substanțe chimice diferite este $\beta \leq \alpha + 2$. În cazul în care $\beta < \alpha + 2$, sistemul are $n = \alpha + 2 - \beta$ grade de libertate, ceea ce înseamnă că cele $\beta$ faze pot coexista în mai multe stări de echilibru diferite, caracterizate prin existența a $n$ relații de dependență între parametrii de stare. În cazul în care $\beta$ are valoarea maximă ($\beta = \alpha + 2$), sistemul nu mai are nici un grad de libertate ($n = 0$), ceea ce înseamnă că cele $\beta$ faze pot coexista într-o singură stare de echilibru.

În cazul în care $\alpha = 1$, adică în cazul unui sistem compus dintr-o singură substanță chimică, într-o stare de echilibru pot coexista între 1 şi 3 faze. În cazul în care coexistă 2 sau 3 faze, acestea se află evident în stări de agregare diferite. Stările de echilibru ale substanțelor pure în care coexistă 2 faze (stări bifazice) sunt cele care apar pe parcursul proceselor de schimbare a stării de agregare. În aceste stări sistemul are un singur grad de libertate, între presiune şi temperatură existând o relație de dependență (procesele izobarice de schimbare a stării de agregare sunt şi izotermice). Numărul maxim posibil de faze care pot coexista într-un sistem format dintr-o singură substanță este 3, caz în care sistemul nu mai are nici un grad de libertate, deci există o singură stare trifazică posibilă, numită *stare triplă*.

Pentru a evidenția cele spuse mai sus, Thomas Andrews (1869) a efectuat experimental comprimări izotermice ale gazului real şi a ridicat diagrame *p-v* (presiune – volum specific) pentru diferitele substanțe pure. Forma acestor diagrame este prezentată în figura 6.1 şi corespunde tuturor substanțelor a căror densitate creşte la solidificare (volumul specific scade). Cea mai cunoscută excepție de la forma prezentată în figura 6.1 o constituie apa, care îşi măreşte volumul la trecerea din starea de agregare lichidă în starea de agregare solidă. Diferențele care apar la substanțe de acest tip sunt doar în partea inferioară a diagramei, partea de deasupra stării triple fiind în general similară. Diagrama *p-v* din figura 6.1 nu este reprezentată la scară, având doar un caracter orientativ. Valorile parametrilor termici de stare în diferite puncte caracteristice depind de natura substanței pentru care este ridicată diagrama.

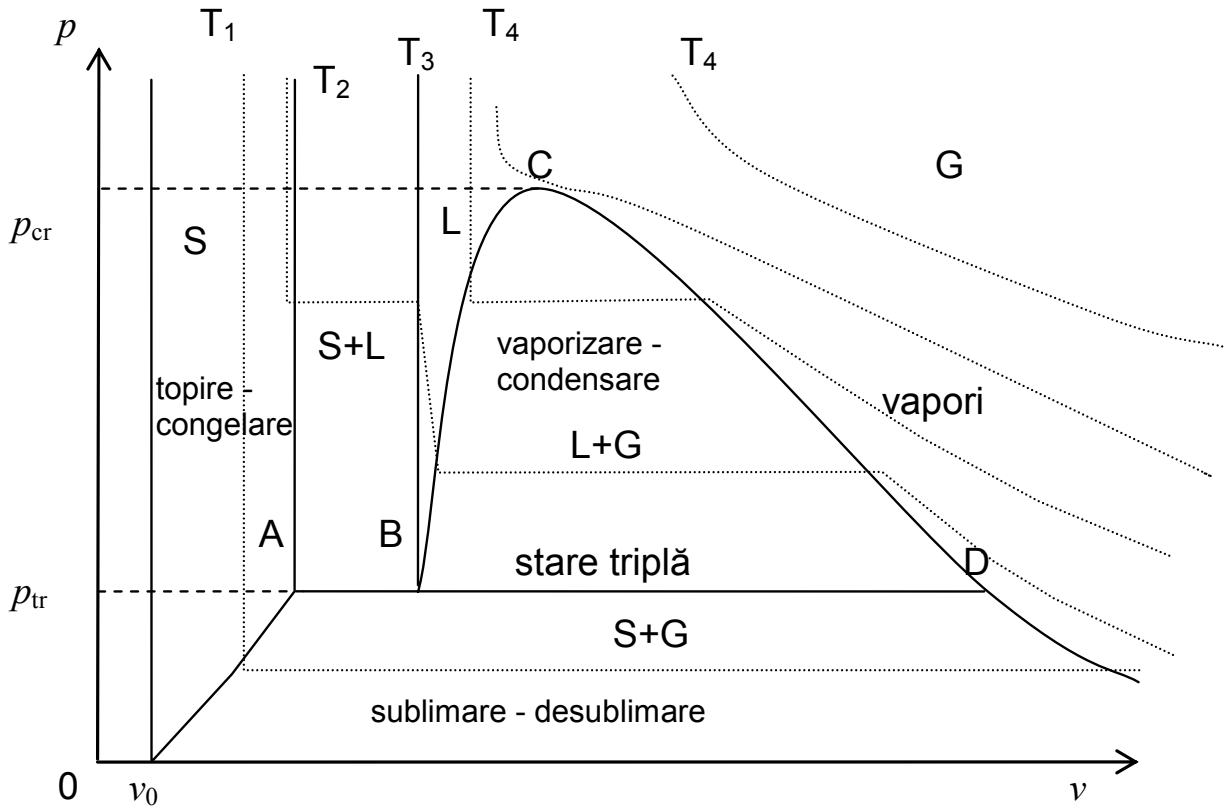



Figura 6.1: Reprezentarea izotermelor Andrews în diagrama *p-v*

Pe diagrama *p-v* ridicată experimental de Thomas Andrews, stările termodinamice corespunzătoare stărilor de agregare solidă, lichidă, gazoasă formează suprafețe separate între ele prin suprafețe în care apar amestecuri de două stări de agregare. În timpul unui proces de schimbare a stării de agregare, în masa totală există un amestec de substanță aflată simultan în două stări de agregare. La topirea sau solidificarea unei substanțe apare un amestec de solid şi lichid. La vaporizarea sau condensarea substanței coexistă un amestec de lichid şi gaz (vapori). Există stări în care substanța solidă poate să treacă direct în stare de vapori (proces numit sublimare) sau invers (proces numit desublimare). În această situație coexistă stările de agregare solidă şi gazoasă ale substanței respective.

Suprafețele care conțin o singură stare de agregare se numesc *domenii* (solid, lichid, gazos). Tot domenii se numesc şi suprafețele în care coexistă două stări de agregare (domenii bifazice), cu precizarea procesului de schimbare a stării de agregare (topire – congelare, vaporizare – condensare, sublimare - desublimare). Aceste domenii sunt separate între ele prin curbe numite *curbe de saturație* (sau *curbe limită de topire, congelare, vaporizare, condensare, sublimare* şi respective *desublimare*), care sunt locul geometric al stărilor de echilibru la care începe un proces de schimbare a stării de agregare.

Există o situație în care sunt vecine două domenii în care există amestecuri a două stări de agregare. Pe dreapta AD coexistă trei stări agregare ale substanței (solidă, lichidă şi gazoasă). Segmentul de dreaptă AD se numeşte *stare triplă* sau *curba* (dreapta) *de stare triplă*. Segmentul AD este un segment de dreaptă, deci conține un număr infinit de puncte, deci există un număr infinit de stări termodinamice de echilibru numite toate stare triplă. Pentru o anumită substanță dată, presiunea şi temperatura stării triple este constantă. Diferența între stările de echilibru de pe segmentul AD o reprezintă volumul specific, care depinde de procentele din masa totală de substanță aflate în fiecare din cele trei stări de agregare.

Diagrama din figura 6.1 nu este reprezentată la scară. În cele mai multe cazuri distanța dinte punctele A şi B este mai mică, modificarea volumului specific la topire – congelare fiind mai mică. Curba BC este locul geometric al stărilor de *lichid saturat*, adică stări în care întreaga cantitate de substanță se află în stare de agregare lichidă, având însă temperatura de vaporizare corespunzătoare presiunii (sau la presiunea de vaporizare corespunzătoare temperaturii) la care se află. Se ştie că lichidele sunt fluide incompresibile, adică nu îşi modifică semnificativ volumul specific la modificarea presiunii. Datorită incompresibilității lichidelor, curba de lichid saturat BC este, în realitate, foarte aproape de forma unei drepte verticale, curbându-se semnificativ numai în apropierea punctului C.

Curba CD conține stările de *vapori saturați uscați*, adică stări în care întreaga cantitate de substanță se află în stare de agregare gazoasă, la temperatura de vaporizare corespunzătoare presiunii (sau la presiunea de vaporizare corespunzătoare temperaturii) la care se află. Curba de vapori saturați uscați continuă şi la dreapta punctului D, cu pantă din ce în ce mai mică, tinzând asimptotic spre abscisă (atunci când sistemul de axe de coordonate are originea în punctul 0).

Curba BCD se mai numeşte *curbă limită de vaporizare*. Amestecul de lichid şi vapori la saturație, respectiv stările (L+G) din domeniul de vaporizare – condensare cuprins între curba limită de vaporizare şi starea triplă, se numesc stări de *vapori saturați umezi*. Acestea sunt un amestec de lichid saturat şi vapori saturați uscați.

Stările din domeniul gazos aflate relativ aproape de curba de saturație se numesc *vapori supraîncălziți*.

În general, volumul specific creşte la vaporizare şi mai ales la sublimare mai mult decât se vede în diagrama reprezentată în figura 6.1. Odată cu creşterea presiunii, volumul specific creşte din ce în ce mai puțin prin vaporizare (distanța între curbele de saturație BC şi CD scade). Limita o reprezintă punctul C, numit *punct critic*, în care curbele de saturație se întâlnesc şi volumul specific nu se mai modifică deoarece, datorită presiunii suficient de mari, distanțele între molecule sunt foarte mici chiar şi în stare de agregare gazoasă.

Starea pe care punctul C o reprezintă în diagrama *p-v* se numeşte *stare critică*, iar parametrii de stare corespunzători acestei stări se notează cu indicele „*cr*" şi se numesc *critici* (presiune critică, temperatură critică etc.).

Pentru presiuni mai mari decât presiunea critică procesul de vaporizare sau condensare nu mai există. Se observă că domeniile de lichid şi gaz nu mai sunt separate de un alt domeniu şi nici măcar de o curbă limită. În acest caz nu se mai poate face deosebire între starea de agregare lichidă şi gazoasă. În cazul în care presiunea este mai mare decât presiunea critică, stările se numesc *supracritice* şi nu se fac precizări asupra stării de agregare.

În general se acceptă că dacă temperatura este mai mică decât temperatura critică, substanța se află în stare de agregare lichidă şi dacă temperatura este mai mare decât temperatura critică substanța se află în stare de agregare gazoasă.

De remarcat este faptul că izoterma $T = T_{cr}$ prezintă în punctul C (punctul critic) un punct de inflexiune cu tangentă orizontală. Odată cu creşterea temperaturii, izotermele se apropie din ce în ce mai mult de forma izotermelor gazului ideal (hiperbole echilaterale simetrice față de bisectoarea întâi). La fel şi la presiuni foarte mici ($p \to 0$), în domeniul de gaz, toate izotermele se apropie de forma corespunzătoare gazului ideal, chiar şi cele din apropierea curbei limită de vapori saturați uscați care, la presiuni mai mari, în domeniul vaporilor supraîncălziți, diferă mult de forma izotermelor gazului ideal.

În domeniile de solid şi lichid, datorită incompresibilității acestora, izotermele sunt aproape drepte verticale, ele curbându-se puțin în apropierea curbelor limită. În domeniile de amestec a două stări de agregare izotermele sunt drepte orizontale deoarece, dacă procesul de schimbare a stării de agregare este izobaric, el este şi izotermic.

## 6.2 Ecuații termice de stare ale gazelor reale

### 6.2.1 Ecuații viriale

Conform postulatului de stare, orice stare de echilibru a unui sistem este complet definită de valorile a doi parametrii de stare independenți. Orice alt parametru de stare poate fi exprimat ca o funcție de cei doi parametrii independenți aleşi, funcție numită ecuație de stare.

Gazele reale nu respectă ecuațiile de stare ale gazului ideal, mai ales în domeniul de vapori supraîncălziți şi evident nici în cel de vapori saturați umezi, care sunt un amestec de lichid saturat şi vapori saturați uscați.

Putem defini produsul *pv* ca un parametru de stare şi putem obține ecuații termice de stare exprimând relațiile funcționale ale parametrului definit ca funcție de doi parametrii termici de stare aleşi, dacă aceştia sunt independenți. Trebuie remarcat şi reținut însă faptul că într-un domeniu bifazic (de schimbare a stării de agregare) presiunea şi temperatura nu sunt parametri independenți. Astfel de relații funcționale au forma generală:

$$\begin{cases} pv = f(p,T) \\ pv = f(v,T) \end{cases} \tag{6.1}$$

Aceste relații funcționale reprezintă ecuații termice de stare. Funcțiile pot fi exprimate sub forma unor semne infinite, astfel încât să se apropie oricât de mult de comportarea reală a gazelor reale pe un domeniu oricât de larg, incluzând chiar mai multe stări de agregare:

$$\begin{cases} pv = a + bp + cp^2 + dp^3 + .. \\ pv = a\left(1 + \dfrac{b'}{v} + \dfrac{c'}{v^2} + \dfrac{d'}{v^3} + ...\right) \end{cases} \tag{6.2}$$

Ecuațiile (6.2) se numesc *ecuații viriale de stare* şi au rolul de a caracteriza comportarea gazelor reale, aproximând valorile parametrilor acestora cât mai aproape de valorile reale. Coeficienții *a*, *b*, *c*, *b'*, *c'*, *d'*, … se numesc respectiv primul, al doilea, al treilea, ... , *coeficienți viriali* ai ecuației respective.

Coeficienții viriali depind de natura gazului şi de temperatura acestuia şi li se poate atribui o semnificație fizică la scară moleculară. Coeficienții viriali pot fi determinați teoretic prin metode statistice. Valorile lor sunt determinate sau corectate experimental.

Deoarece la presiuni foarte mici gazele reale se comportă ca şi gazul ideal, înseamnă că dacă presiunea tinde către zero ecuațiile viriale trebuie să ajungă la forma ecuației lui Clapeyron. În concluzie primul coeficient virial $a = R_i \cdot T$ şi este acelaşi în ambele ecuații viriale.

La presiuni relativ mici ($p < 0{,}5 \cdot p_{cr}$) coeficienții viriali de la al treilea în sus au o influență foarte mică şi pot fi neglijați, astfel încât ecuațiile viriale de stare se reduc la formele:

$$\begin{aligned} pv &= R_i \cdot T + b \cdot p \\ pv &= R_i \cdot T + \frac{b'}{v} \end{aligned} \tag{6.3}$$

### 6.2.2 Ecuația Van der Waals

În 1873, Johannes Van der Waals a propus, ținând seama de teoria cinetico-moleculară, o ecuație termică de stare care încearcă să corecteze ecuația termică de stare a gazului ideal (Clapeyron) astfel încât să corespundă comportării gazelor reale. Gazele reale se deosebesc de gazul ideal prin faptul că moleculele au un volum propriu şi există forțe de interacțiune între ele.

Volumul propriu al tuturor moleculelor de gaz care compun un sistem se numeşte *covolum* şi se notează cu *b* (sau cu $v_0$ în figura 6.1). Acesta ocupă o parte din volumul total ocupat de gaz, lăsând disponibil pentru mişcarea moleculelor numai *volumul liber* (*v* - *b*).

Forţele de atracţie gravitaţională dintre moleculele unui gaz real tind să frâneze mişcarea acestora spre pereţii exteriori, reducând astfel presiunea gazului faţă de valoarea pe care ar avea-o un gaz ideal în aceleaşi condiţii.

Ecuaţia termică de stare Van der Waals pentru gaze reale are forma:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=R_i\cdot T \tag{6.4}$$

unde: *b* – covolum;

*v*-*b* - volum liber;

$a/v^2$ - presiunea de coeziune;

*a* - măsură a forţelor de interacţiune dintre moleculele gazului.

În cazul în care presiunea *p* tinde către zero şi volumul specific *v* tinde către infinit. În acest caz presiunea de coeziune tinde spre zero, deci devine neglijabilă, adică prima paranteză se reduce la *p*. Tot în acest caz şi covolumul devine neglijabil în comparaţie cu volumul total ocupat de gaz, deci a doua paranteză se reduce la *v*. În concluzie, la presiuni foarte mici, atunci când gazele tind să respecte legile gazului ideal, ecuaţia termică de stare Van der Waals se reduce la forma ecuaţiei termice de stare a gazului ideal (ecuaţia lui Clapeyron), după cum era şi de aşteptat.

Deoarece izoterma $T = T_{cr}$ are în punctul critic un punct de inflexiune în care tangenta este paralelă cu abscisa, coeficienţii a şi b se pot determina din condiţiile de anulare a derivatelor de ordinul 1 şi 2.

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_{critic}}=0\\ \left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_{critic}}=0\end{cases} \tag{6.5}$$

Ecuaţia izotermei Van der Waals $T = T_{cr}$ în punctul critic se poate scrie sub forma:

$$p_{cr}=\frac{R_i\cdot T_{cr}}{v_{cr}-b}-\frac{a}{v_{cr}^2} \tag{6.6}$$

Condiţiile (6.5) de anulare a derivatelor de ordinul 1 şi 2 în punctul critic devin:

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_{cr}}=-\dfrac{R_i\cdot T_{cr}}{(v_{cr}-b)^2}+\dfrac{2a}{v_{cr}^3}=0\\ \left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_{cr}}=\dfrac{2R_i\cdot T_{cr}}{(v_{cr}-b)^3}-\dfrac{6a}{v_{cr}^4}=0\end{cases} \tag{6.7}$$

Rezolvând sistemul 6.7 se pot determina parametrii *a* şi *b*, precum şi constanta caracteristică $R_i$, în funcţie de valorile critice ale parametrilor de stare:

$$a=3\cdot p_{cr}\cdot v_{cr}^2;\quad b=\frac{v_{cr}}{3};\quad R_i=\frac{8}{3}\cdot\frac{p_{cr}\cdot v_{cr}}{T_{cr}} \tag{6.8}$$

Valorile parametrilor de stare în punctul critic ale majorității gazelor utilizate curent în practică sunt date în tabele în literatura de specialitate (de ex. Ražnjević, 1978).

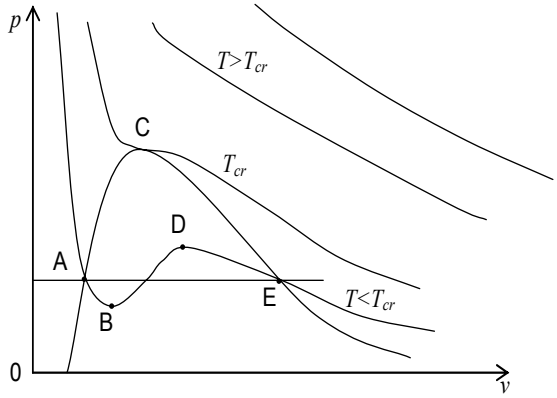



Figura 6.2: Reprezentarea izotermelor Van der Waals în diagrama *p-v*

Experimental se constată că *a* şi *b* nu sunt de fapt constante care să depindă numai de natura gazului. În realitate, acestea se modifică odată cu temperatura gazului, astfel încât ecuația Van der Waals nu reflectă exact comportarea gazelor reale. În figura 6.2 sunt reprezentate, în diagramă $p - v$, curba de saturație (curba limită de vaporizare), izoterma Van der Waals $T = T_{cr}$ şi o izotermă Van der Waals $T < T_{cr}$ (obținute pe baza ecuației Van der Waals). Se observă că pe porțiunea AE izoterma teoretică nu corespunde celei reale, care ar trebui să fie un segment de dreaptă orizontal. Stările de pe curba AB (lichid supraîncălzit) şi cele de pe curba DE (vapori subrăciți) sunt stări metastabile, care se pot obține în anumite condiții speciale. Porțiunea BD este însă imposibilă deoarece la scăderea presiunii volumul specific nu poate să scadă (la temperatură constantă).

Ecuația Van der Waals este o aproximare care poate da erori semnificative. Este însă una dintre primele încercări de modificare a ecuației lui Clapeyron astfel încât să se poată prevedea comportarea unui gaz real pe parcursul unui proces termodinamic.

Pentru a obține rezultate suficient de apropiate de cele reale într-un domeniu larg de valori ale parametrilor termici de stare, au fost elaborate multe alte ecuații termice de stare, mai ales pentru gazele reale des utilizate în practică. Acestea sunt însă complicate, cu un număr mare de termeni şi cu un număr mare de constante, folosindu-se pentru întocmirea tabelelor şi diagramelor cu mărimi de stare ale gazelor reale.

### 6.2.3 Ecuația Redlich-Kwong

Ecuația propusă de Redlich şi Kwong în 1949, din considerente teoretice şi practice, este o ecuație relativ simplă, empirică, având doar două constante *a* şi *b*, dar cu o bună precizie într-un domeniu larg de valori ale parametrilor de stare. Aceasta are forma:

$$p = \frac{R_i \cdot T}{v - b} - \frac{a}{T^{1/2} \cdot v \cdot (v + b)} \tag{6.9}$$

sau:

$$Z = \frac{p \cdot v}{R_i \cdot T} = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{(v + b) \cdot R_i \cdot T^{3/2}} \tag{6.10}$$

Valorile coeficienților *a* şi *b* pot fi determinate în punctul critic, din aceleaşi considerente şi în acelaşi mod ca pentru ecuația Van der Waals. Se consideră că ecuația Redlich-Kwong dă rezultate destul de exacte pentru presiuni mari şi de asemenea pentru temperaturi $T > T_{cr}$. Pentru temperaturi $T < T_{cr}$ se constată abateri din ce în ce mai mari față de datele experimentale.

Pentru a obține rezultate apropiate de cele reale într-un domeniu foarte larg de valori ale parametrilor de stare *p, v* şi *T* au fost elaborate ecuații cu un număr mare de constante, deci cu mai mulți termeni.

### 6.2.4 Ecuația lui Clausius

Clausius, a considerat ca ipoteză, presiunea de coeziune moleculară dependentă şi de temperatură. În acest caz ecuația termică de stare are următoarea formă:

$$p+\frac{a}{T(v+c)^2}(v-b)=RT \tag{6.11}$$

unde, pe lângă *a*, *b* şi *R*, apare încă o constantă nouă *c*. Constanta *c* se determină experimental pentru fiecare gaz real în parte.

### 6.2.5 Ecuația lui Berthelot

Această ecuație se obține egalând cu 0 constanta *c* în ecuația lui Clausius.

$$p+\frac{a}{Tv^2}(v-b)=RT \tag{6.12}$$

### 6.2.6 Ecuațiile Dietrici

$$\begin{aligned} &p(v-b)=RTe^{-\frac{a}{RTv}} \\ &p+\frac{a}{v^{b/3}}(v-b)=RT \end{aligned} \tag{6.13}$$

### 6.2.7 Ecuația Beattie şi Bridgeman

Ecuația este valabilă pentru gaze reale până la presiunea de 250 bari şi are următoarea formă:

$$pv^2=RT\left(1-\frac{c}{vT^3}\right)\left[v+B_0\left(1-\frac{b}{v}\right)\right]-A_0\left[1-\frac{a}{v}\right] \tag{6.14}$$

unde $A_0$, *a*, $B_0$, *b* şi *c* sunt constante dependente de natura fluidului.

### 6.2.8 Ecuația lui Mollier

Această ecuație a permis calcularea mărimilor utilizate la construirea primei diagrame *i-s* pentru abur:

$$v=47,02\frac{T}{p}-\frac{1,45}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3.1}}-\frac{58p^2}{10^6\left(\frac{T}{100}\right)^{13,5}} \tag{6.15}$$

### 6.2.9 Ecuația lui Koch

Pentru calculul tabelelor de abur, Koch a utilizat o ecuație caracteristică omogenă care prezintă rezultate destul de bune, cu excepția domeniului din apropierea punctului critic, unde erorile devin semnificative. Ecuația este de forma:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{v}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2,82}} - p^2\left[\frac{b}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14}} + \frac{c}{\left(\frac{T}{100}\right)^{31,6}}\right] \tag{6.16}$$

### 6.2.10 Ecuația Vukalovici-Novikov

$$pv = RT\left(1 - A\frac{1}{v} - B\frac{1}{v^2}\right) \tag{6.17}$$

Constantele $A$ şi $B$ sunt explicitate cu ajutorul coeficienților $a$ şi $b$ din ecuația Van der Waals, împreună cu coeficienții $m$, $z$, $c$, $k$ şi $n$, ale căror valori depind de natura gazului real:

$$A = \frac{a}{RT} - b + \frac{cR}{\frac{3+2m}{T^2}} \tag{6.18}$$

$$B = \frac{bcR}{\frac{3+2m}{T^2}} - 4\left[1 - \frac{k}{\frac{3z-4n}{T^2}}\right]\left(1 + \frac{8b}{v} - \frac{n}{v^3}\right)\left(\frac{cR}{\frac{3+2n}{T^2}}\right) \tag{6.19}$$

## *6.3 Ecuații calorice de stare ale gazelor reale*

Pentru determinarea valorilor parametrilor calorici de stare ai gazelor reale nu pot fi utilizate ecuațiile calorice de stare diferențiale ale gazelor ideale ($du = c_v dT$ şi $di = c_p dT$), deoarece aceste sunt funcție nu numai de temperatură, ci şi de presiune, respectiv de volum. Astfel, ecuațiile folosite pentru determinarea mărimilor de stare în cazul gazelor rele sunt ecuațiile calorice de stare în forma generală:

$$\begin{cases} \mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \cdot \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}i = \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \cdot \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \cdot \mathrm{d}T \end{cases}$$

şi ecuația termică de stare a gazelor rele:

$f(p, v, T) = 0$

Pe baza celor prezentate anterior, se pot stabili relații de calcul pentru energia internă, entalpie, entropie şi capacitatea calorică specifică.

### 6.3.1 Energie internă

Pornind de la forma generală a ecuației calorice de stare:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \cdot \mathrm{d}T$$

unde $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v$, iar derivata parțială $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ se va exprima în funcție de mărimile termice de stare. Pentru aceasta se consideră ecuația de definiție a entropiei:

$$T \cdot ds = du + p \cdot dv$$

Considerând entropia şi energia internă o funcție de $T$ şi $v$, se pot scrie diferențialele lor totale, care se înlocuiesc în relația de mai sus:

$$T\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dT\right] = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv \tag{6.20}$$

Prin egalarea coeficienților diferențialelor identice se obține:

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \\ T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \end{aligned} \tag{6.21}$$

Deoarece $ds$ este diferențială totală, se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}\right)_{T,v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}\right)_{T,v} \tag{6.22}$$

Efectuând diferențiala de ordinul doi, rezultă:

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}\right)_{T,v} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}\right)_{T,v} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] \tag{6.23}$$

şi prin egalizare:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \tag{6.24}$$

Rezultă, deci, variația elementară a energiei interne specifice masice a unui gaz real:

$$du = c_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv \tag{6.25}$$

Integrând relația de mai sus, se poate determina energia internă specifică masică a gazului real în starea termodinamică definită prin presiunea $p$ şi temperatura $T$:

$$u_{(p,T)} = u_{(p_0,T_0)} + \int_{T_0}^{T} c_{v(p_0)} dT + \int_{p_0}^{p}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dv \tag{6.26}$$

unde, în mod convențional, se consideră constantă de integrare $u_{(p,T)} = 0$ în starea de referință caracterizată prin $p_0 = 0$ şi $t_0 = 0$ $C^0$, $T_0 = 273{,}15$ K şi $c_{v(p_0)}$ [J/(kg K)] reprezintă capacitatea calorică specifică masică la volum constant a gazului respectiv în ipoteza că acesta se comportă ca un gaz ideal perfect.

Variația energiei interne a gazului real într-un proces termodinamic oarecare rezultă, de asemenea, prin integrarea aceleaşi ecuații sub forma:

$$u_{(p_2T_2)} - u_{(p_1T_1)} = \int_{T_1}^{T_0} c_{v(p_0)} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[ T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \tag{6.27}$$

### 6.3.2 Entalpia

Analog se procedează pentru stabilirea expresiei diferențiale a entalpiei funcție de mărimile de stare. Se va porni şi în cazul entalpiei de la forma generală a ecuației calorice de stare. Pornind de la forma generală:

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

se obține:

$$di = c_p dT - \left[ T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp \tag{6.28}$$

unde derivata parțială $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p$ se poate determina cu ajutorul ecuației de stare $f(p,v,T) = 0$, sau se poate exprima în funcție de coeficientul de dilatare izobarică: $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha v$.

Integrând ecuația (6.28), se obține entalpia gazului real la presiunea $p$ şi temperatura $T$:

$$i_{(p,T)} = i_{(p_0,T_0)} + \int_{T_0}^{T} c_{p_0} dT + \int_{p_0}^{p} \left[ T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v - p \right] dp \tag{6.29}$$

unde, la $p_0 = 0$ şi $T_0$=273,15 K se consideră, în mod convențional, $i_{(p_0T_0)}$=0 , $c_{p_0}$ [J/(kg K)] reprezentând capacitatea calorică specifică masică la presiune constantă a gazului respectiv în ipoteza că acesta se comportă ca un gaz ideal perfect.

Variația entalpiei într-un proces termodinamic se determină astfel:

$$i_{(p_2T_2)} - i_{(p_1T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} c_{p_0} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[ T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v - v \right] dp \tag{6.30}$$

### 6.3.3 Entropia

Entropia poate fi exprimată cu ajutorul capacității calorice specifice masice şi a parametrilor termici de stare. Din ecuația de definiție a entropiei:

$$ds = \frac{du + pdv}{T} = \frac{di - vdp}{T}$$

şi relația (6.25) se poate exprima variația elementară a entropiei unui gaz real, într-un proces termodinamic reversibil în forma:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \tag{6.31}$$

iar cu relația (6.28) în forma:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \tag{6.32}$$

După integrarea celor două ecuații, se poate obține entropia specifică masică absolută a gazului real într-o stare termodinamică oarecare, la presiunea $p$ şi temperatura $T$. Integrând relația care exprimă variația entropiei, se obține:

$$s_{(p,T)} = s_{(p_0,T_0)} + \int_{T_0}^{T} c_{p_0} \frac{dT}{T} - \int_{p_0}^{p} T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \tag{6.33}$$

unde se adoptă valoarea convențională $s_{(p_0T_0)} = 0$, cu $p_0 = 0$, $T_0 = 273{,}15$ K. variația entropiei într-un proces termodinamic se calculează cu relația:

$$s_{(p_2T_2)} - s_{(p_1T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} c_{p_0} \frac{dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \tag{6.34}$$

### 6.3.4 Capacitățile calorice specifice masice

Cunoscându-se relațiile de variație ale energiei interne, entalpiei şi respectiv entropiei, se pot calcula valorile parametrilor calorici de stare, iar dacă se cunosc capacitățile calorice specifice şi ecuația termică de stare, respectiv coeficienții termodinamici $\gamma$ şi $\alpha$ se pot întocmi tabelele şi diagramele utilizate la calculele termotehnice pentru gazele reale.

Capacitățile calorice specifice masice $c_v$ şi $c_p$ pot fi exprimate sub forma generală:

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \text{ şi } c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \tag{6.35}$$

Înlocuind expresiile diferențiale ale lui Maxwell:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \text{ şi } \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{6.36}$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial v_v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \text{ şi } \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \tag{6.37}$$

În urma integrării acestor expresii se obțin căldurile specifice ale gazului real:

$$c_v = c_{v(p_0)} + \int_{p_0}^{p} T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \tag{6.38}$$

$$c_p = c_{p_0} - \int_{p_0}^{p} T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp \tag{6.39}$$

unde $c_{v(p_0)}$ şi $c_{p_0}$ reprezintă capacităţile calorice specifice masice la $p_0 = 0$ (variabile numai cu temperatura). Derivatele parţiale $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ şi $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$ se calculează din ecuaţia termică de stare a gazului real respectiv.

Relaţia între capacităţile calorice specifice masice $c_p$ şi $c_v$ atunci când se consideră transformarea izobarică a gazului real este dată de formula:

$$c_p dt = c_v dt + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \tag{6.40}$$

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{6.41}$$

sau, în funcţie de coeficienţii termodinamici:

$$c_p - c_v = \alpha\beta pvT \tag{6.42}$$

### 6.3.5 Exergia

Avându-se în vedere expresiile diferenţiale ale exergiei, entalpiei şi respectiv entropiei gazului (toate mărimi specifice masice):

$$dex = dh - T_0 ds$$

$$di = c_p dT - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

În urma înlocuirii în expresia diferenţială a exergiei se obţine:

$$dex = c_p dt - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p p - v\right] dp - c_p T_0 \frac{dT}{T} + T_0\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \tag{6.43}$$

Se înlocuieşte coeficientul de dilatare izobarică $\alpha$ şi rezultă:

$$dex = c_p\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT - v\left[\alpha\left(T - T_0\right) - 1\right] dp \tag{6.44}$$

Înlocuind factorul exergetic de transparenţă

$$\theta_E = 1 - \frac{T_0}{T} \tag{6.45}$$

şi înlocuind $T - T_0 = T\theta_E$, rezultă :

$$dex = c_p \cdot \theta_E \cdot dT - v \cdot \left(\alpha \cdot T \cdot \theta_E - 1\right) \cdot dp \tag{6.46}$$

## 6.4 Parametrii de stare ai gazelor reale

Conform postulatului de stare, starea unui sistem este definită de doi parametrii de stare independenți, dar în cazul unui proces de vaporizare presiunea şi temperatura nu sunt parametrii independenți. Se ştie că, dacă un proces de schimbare a stării de agregare are loc la presiune constantă, atunci şi temperatura rămâne constantă pe tot parcursul procesului. Deci pentru fiecare valoare a presiunii, există o valoare unică a temperaturii de saturație şi invers.

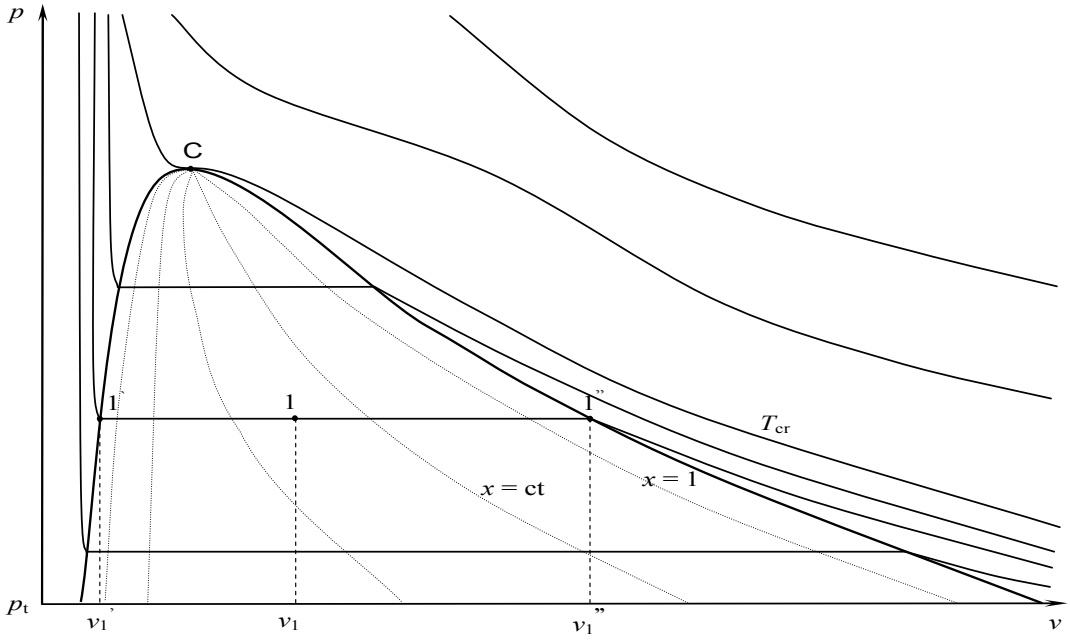



Figura 6.3: Curba limită de vaporizare în diagrama *p*-*v*

În figura 6.3 este reprezentată diagrama *p*-*v* pentru apă, dar numai parte din aceasta care prezintă interes practic în continuare, respectiv deasupra stării triple şi fără a lua în considerare domeniul solid. Prin convenție, stările de lichid saturat şi parametrii lor de stare se notează cu (’), iar cele de vapori saturați uscați (în cazul apei, abur saturat uscat) cu (”).

Pentru apă, parametrii de stare au valorile:

- starea triplă: $p_t$ = 0,006108 bar; $T_t$ = 273,16 K = 0,01°C, $v_t$’ = 0,0010002 m$^3$/kg, $v_t$” = 206,3 m$^3$/kg;
- starea critică: $p_{cr}$ = 221,297 bar, $T_{cr}$ = 647,3 K = 374,15°C, $v_{cr}$ = 0,00326 m$^3$/kg.

În figura 6.3, starea 1 este o stare de abur saturat umed, adică un amestec de lichid saturat cu starea 1’ şi de abur saturat uscat cu starea 1”. Între stările 1’ şi 1” există o infinitate de stări de echilibru (toate de abur saturat umed) care au aceeaşi presiune şi aceeaşi temperatură (cea de saturație corespunzătoare presiunii respective). Diferența între aceste stări de abur saturat umed este volumul specific *aparent* (de ex. $v_1$, care poate lua orice valoare între $v_1$’ şi $v_1$”). Volumul specific într-o stare de abur saturat umed se numeşte aparent deoarece nu există în realitate o porțiune din sistem în care volumul specific să aibă această valoare. El rezultă numai prin calcul, prin raportarea volumului total la masa sistemului.

Starea 1 de abur saturat umed este un amestec de lichid saturat cu volumul specific $v_1$’ şi de abur saturat uscat cu volumul specific $v_1$”. Valoarea volumului specific aparent în starea 1 depinde numai de procentul din cantitatea totală de apă aflat în fiecare stare de agregare.

Din acest motiv, cât şi datorită faptului că în domeniile bifazice presiunea şi temperatura nu sunt parametri de stare independenți, pentru domeniul bifazic de abur saturat umed (şi de vapori saturați umezi ai altor substanțe decât apa) a fost definit un nou parametru de stare numit *titlu*, notat cu $x$ şi definit ca raportul dintre masa vaporilor şi masa totală a sistemului (sau a vaporilor saturați umezi):

$$x = \frac{m_v}{m} = \frac{m_v}{m_L + m_v} \tag{6.47}$$

unde: $m$ - masa totală
$m_v$ - masa vaporilor
$m_L$ - masa lichidului

Titlul vaporilor saturați umezi poate să ia valori numai în intervalul [0,1]. În starea 1' (lichid saturat) $m_v = 0$, deci rezultă $x = 0$, iar în starea 1" (vapori saturați uscați) $m_v = m$, deci rezultă $x = 1$.

Pe toate diagramele pentru vapori ,în interiorul curbei de saturație sunt trasate cu linie întreruptă curbele de titlu constant, care converg în punctul critic C. Cu ajutorul titlului se pot determina valorile tuturor parametrilor de stare pentru abur saturat umed, în funcție de valorile acestora pentru stările limită de saturație, respectiv lichid saturat şi abur saturat uscat.

Volumul total al unei cantități $m$ de abur saturat umed (de exemplu cu starea 1) este egal cu suma dintre volumul ocupat de lichidul saturat şi cel ocupat de aburul saturat uscat:

$$V = V_v + V_L \tag{6.48}$$

Volumele totale din relația 6.16 se pot exprima ca produse între masele şi volumele specifice corespunzătoare, după care se împarte cu masa totală $m$:

$$m \cdot v = m_v \cdot v'' + m_L \cdot v' \Big| \cdot \frac{1}{m} \tag{6.49}$$

şi înlocuind masa lichidului cu $m_L = m - m_v$, rezultă:

$$v = \frac{m_v}{m} \cdot v'' + \frac{m - m_v}{m} \cdot v' \tag{6.50}$$

adică:

$$v = x \cdot v'' + (1 - x) \cdot v'$$

sau:

$$v = v' + x \cdot (v'' - v') \tag{6.51}$$

Se poate demonstra că relații de tipul relației 6.19 sunt valabile şi pentru toți parametrii calorici de stare în orice stare de vapori saturați umezi:

$$u = u' + x \cdot (u'' - u') \tag{6.52}$$

$$i = i' + x \cdot (i'' - i') \tag{6.53}$$

$$s = s' + x \cdot (s'' - s') \tag{6.54}$$

În calculele practice nu interesează valoarea absolută reală a parametrilor calorici de stare, ci doar cu cât se modifică valorile acestora în timpul unui proces termodinamic. Prin convenție, în cazul apei se atribuie valoarea 0 tuturor parametrilor calorici de stare ($u$, $i$, $s$) în starea de lichid saturat corespunzătoare stării triple (punctul B în diagrama Andrews)

## 6.5 Tabele şi diagrame pentru vapori

Datorită faptului că ecuațiile termice şi calorice de stare pentru vapori sunt foarte complicate, este dificilă şi laborioasă utilizarea lor în practică pentru calcule inginereşti. În literatura de specialitate sunt date tabele şi diagrame cu valorile parametrilor de stare ai gazelor reale utilizate în practică, pentru domeniile de interes practic.

Pentru vapori sunt date două tipuri de tabele, respectiv un tabel cu valorile parametrilor de stare la saturație (pentru stări de lichid saturat şi vapori saturați uscați) şi un set de tabele, fiecare pentru câte o anumită presiune, cu valorile parametrilor de stare în stări de lichid şi vapori supraîncălziți, cele două domenii fiind separate de o linie orizontală în zona temperaturii de saturație (trecută în capul tabelului, lângă valoarea presiunii pentru care este valabil tabelul). În anexă sunt prezentate aceste tabele pentru abur.

În practică, în afara tabelelor, se mai utilizează în mod curent diagrame pentru vapori, iar cel mai des întâlnite sunt diagramele entropice (cu entropia specifică masică în abscisă). În literatura de specialitate se găsesc diagrame pentru toate fluidele utilizate în practică. Cele mai des utilizate diagrame sunt *T-s* şi *i–s*.

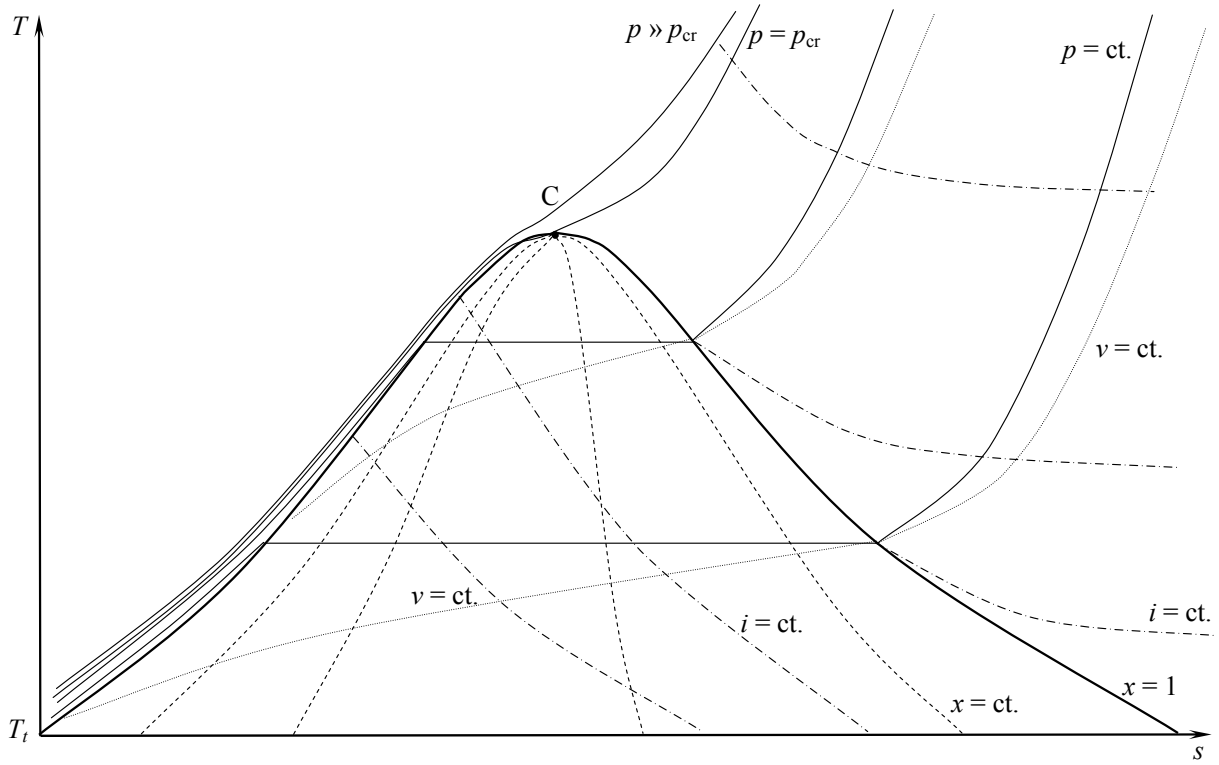



Figura 6.4: Diagrama *T-s* pentru vapori de apă

Diagrama *T-s* din figura 6.4 este reprezentată practic numai pentru partea de interes în termotehnică, adică deasupra stării triple. Se observă că, în comparație cu diagrama, *p–v*, curba limită de vaporizare are o formă aproape simetrică. Punctul critic C se află tot la extremitatea superioară a curbei limită, la fel ca şi în diagrama *p-v*. În diagrama din figura 6.4, porțiunea corespunzătoare stării de agregare lichide este puțin exagerată. În această regiune, datorită incompresibilității lichidului, izobarele şi izocorele se suprapun şi în realitate ele sunt mult mai apropiate una de alta şi mult mai apropiate de curba limită de lichid saturat (practic aproape se suprapun peste aceasta). Ele vor fi şi în continuare reprezentate, în mod forțat, mai departe de curba limită, dar numai în scop didactic, pentru a putea evidenția grafic transformările care au loc în această regiune.

În interiorul curbei de saturație, respectiv în domeniul de vapori saturați umezi, izobarele se confundă cu izotermele. deci sunt drepte orizontale. În acest domeniu sunt întotdeauna trasate şi curbele de titlu constant ($x$ = ct.) şi în general izentalpele ($i$ = ct.) şi izocorele ($v$ = ct.).

În domeniul de gaz, izocorele şi izobarele se separă pe curba de vapori saturați uscați. Odată cu îndepărtarea de curba limită de vapori saturați uscați, ambele se apropie de forma curbelor logaritmice corespunzătoare gazului ideal. Izentalpele sunt şi ele curbe care se apropie de izotermele specifice gazului ideal odată cu îndepărtarea de curba de vapori saturați uscați.

Pentru presiuni mai mari decât presiunea critică, izobarele se desprind de curba limită de lichid saturat înainte de punctul critic C şi se apropie din ce în ce mai mult între ele, până când, la presiuni foarte mari, aproape se suprapun (de exemplu, la apă peste 1.000 bar). În stânga izobarei de valoare maximă nu există nimic, respectiv nu există stări de echilibru ale sistemului care să poată fi reprezentate grafic prin puncte în acest domeniu.

În cazul multor substanțe organice (bioxid de carbon, hidrocarburi, freoni etc.) curba limită de vaporizare diferă semnificativ de cea prezentată în figura 6.4. Curba limită de vapori saturați uscați se curbează în parte inferioară spre stânga, nu spre dreapta, ca în figura 6.4. În acest caz, prin destinderea şi răcirea vaporilor saturați uscați se obțin vapori supraîncălziți.

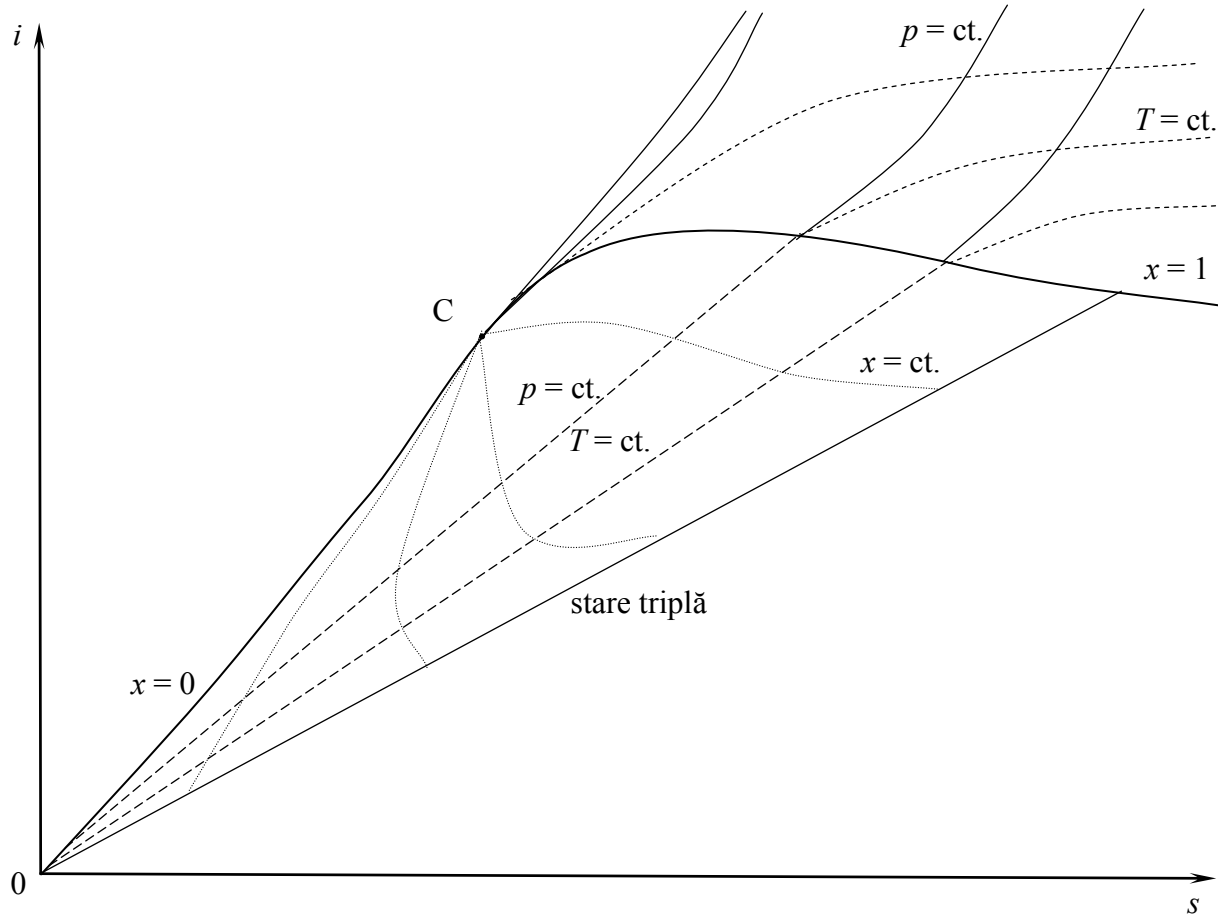



Figura 6.5: Diagrama *i-s* pentru vapori de apă

Diagrama *i-s* reprezentată în figura 6.5 este tipică pentru majoritatea agenților termici utilizați în practică. Evident, forma şi scara de reprezentare depinde de agentul termic pentru care este reprezentată. Se observă că diagrama *i-s* diferă mult ca formă de diagramele *p-v* şi *T-s*. Curba de lichid saturat este practic aproape un segment de dreaptă, peste care se suprapun toate stările de lichid.

Punctul critic nu mai apare în partea superioară a curbei limită de saturație, ci undeva pe panta ascendentă a curbei. Curba de vapori saturați uscați ($x$ = 1) are şi o porțiune ascendentă, după care urmează o parte descendentă şi în continuare tinde spre o dreaptă orizontală. În domeniul vaporilor saturați umezi, izobarele şi izotermele se suprapun şi sunt drepte care aproape converg în originea axelor de coordonate (starea de lichid saturat corespunzătoare stării triple, unde prin convenție $u = i = s = 0$). Pe curba de $x$ = 1, izobarele se desprind de izoterme. Odată cu îndepărtarea de starea de saturație, izobarele tind spre curbe logaritmice, iar izotermele tind spre drepte orizontale, corespunzătoare gazului ideal. Izobara de $p_{cr}$ se desprinde de curba limită în punctul critic. Izobarele de presiune mai mare se desprind practic de curba limită înainte de punctul critic, dar ele sunt foarte apropiate una de alta şi, la presiuni foarte mari, se suprapun pe toată lungimea lor.

Ca şi în cazul diagramei *T-s*, nici în diagrama *i-s* nu există stări ale sistemului care să fie reprezentate la stânga izobarei de presiune maximă. În interiorul curbei limită de vaporizare sunt reprezentate de obicei, tot cu linie întreruptă, curbele de titlu constant. Se observă că ele converg tot în punctul critic, dar au o formă mult diferită față de cea din diagramele *p-v* şi *T-s* mai ales la titluri mai mici decât 0,5.

În general, în literatura tehnică, diagramele *i-s* nu sunt reprezentate integral, deoarece ar fi foarte mari pentru a fi utilizabile în practică. Este reprezentată doar porțiunea din partea dreaptă sus, respectiv vaporii saturați umezi cu titlu mare şi vaporii supraîncălziți.

Spre deosebire de diagramele *p-v* şi *T–s*, în diagrama *i-s* aria suprafeței cuprinsă între curba unei transformări şi oricare dintre cele două axe nu este proporțională cu nici un parametru de proces (căldură sau lucru mecanic). Avantajul diagramei *i - s* este că permite citirea uşoară şi exactă a diferențelor de entalpie, care sunt de interes practic în multe cazuri.

În special în cazul fluidelor utilizate ca fluide de lucru în instalații frigorifice şi pompe de căldură se mai utilizează diagrame *p–i* sau log *p* – *i* (care au în abscisă entalpia specifică masică, iar în ordonată presiunea la scară liniară sau logaritmică). Acestea au avantajul că permit citirea uşoară şi cu precizie bună a valorilor parametrilor de stare utilizați în calculele din domeniul tehnicii frigului şi pompelor de căldură.

## *6.6 Procese termodinamice ale vaporilor*

În cazul proceselor termodinamice care se desfăşoară în maşini şi instalații cu abur, studiul proceselor se realizează utilizând diagramele *p-v*, *T-s* şi *i-s*, sau tabelele cu mărimi de stare ale apei şi aburului (vezi anexa).

### 6.6.1 Transformarea izocorică

În figura 6.7 este prezentat procesul izocoric de încălzire şi vaporizare 1→2→3, în diagramele *p-v*, *T-s* şi *i-s*.

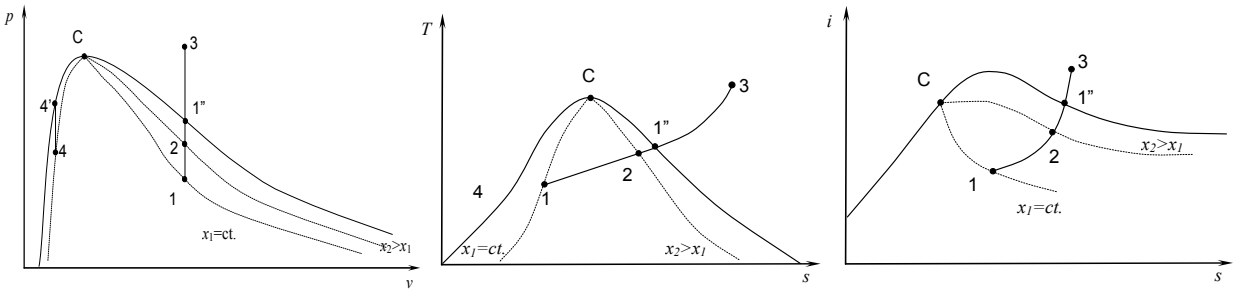



Figura 6.7: Transformarea izocorică a vaporilor de apă

După cum rezultă din aceste diagrame, prin încălzire la volum constant aburul saturat umed îşi măreşte titlul ($x_2 > x_1$), devenind saturat uscat (starea 1") şi în continuare abur supraîncălzit (starea 3). Pentru procesul de încălzire 1→2 în domeniul aburului saturat umed, din condiția $v_1 = v_2$ se obține:

$$v_1' + x_1\left(v_1'' - v_1'\right) = v_2' + x_2\left(v_2'' - v_2'\right) \tag{6.55}$$

$$x_2 = \frac{v_1' - v_2'}{v_2'' - v_2'} + x_1 \frac{v_1'' - v'}{v_2'' - v_2'} \tag{6.56}$$

Căldura primită în procesul de încălzire izocorică 1→2 ( $dv = 0$ ) se calculează:

$$q_{12} = u_2 - u_1 = u_2' + x_2(u_2'' - u_2') - u_1' - x_1(u_1'' - u_1') \tag{6.57}$$

sau:

$$q_{12} = u_2' - u_1' + x_2 \cdot r_{v2} - x_1 \cdot r_{v1} \tag{6.58}$$

unde: $r_{v1}$ şi $r_{v2}$ [J/kg] sunt căldurile latente de vaporizare la presiunile $p_1$ şi respectiv $p_2$.

Lucrul mecanic exterior în transformarea izocorică este nul.

Dacă în starea inițială aburul saturat umed are volumul $v_1 < v_{cr}$, prin încălzire la volum constant presiunea creşte până când se atinge ramura stângă a curbei limită de vaporizare, adică umiditatea aburului creşte până când aburul devine lichid saturat (vezi transformarea 4→4' în diagrama *p-v*).

### 6.6.2 Transformarea izobarică

Procesele de încălzire a apei şi de vaporizare sau condensare, în cazane sau în instalații termice, se studiază ca transformări izobarice.

În figura 6.8 este reprezentat procesul izobaric 0→1→2→3 de încălzire a apei, vaporizare şi supraîncălzire a vaporilor, în diagramele *p-v*, *T-s* şi *i-s*. În diagrama *i-s* stările 0 (de lichid) şi 1' (de lichid saturat) nu sunt reprezentate, acestea fiind foarte aproape una de alta şi de originea sistemului de axe de coordonate (starea de lichid saturat corespunzătoare stării triple, B în diagrama Andrews din figura 6.1). În diagrama *T-s* se observă imediat că procesele de vaporizare sau condensare izobarice sunt şi izotermice (în interiorul curbei limită de vaporizare izobarele se suprapun izotermelor).

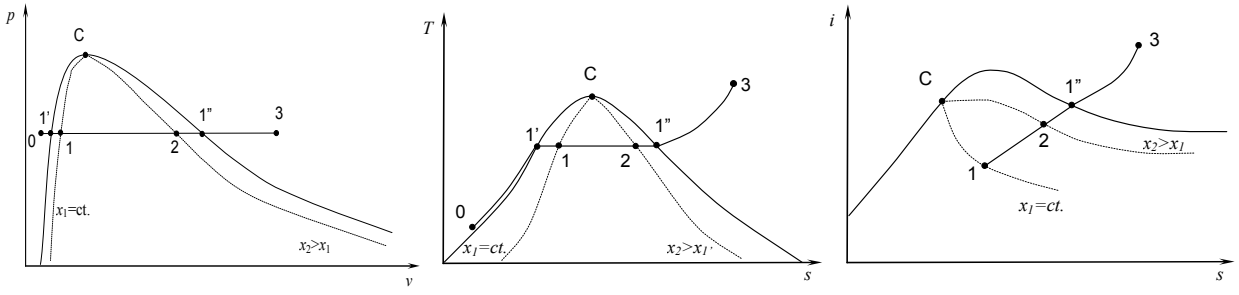



Figura 6.8: Transformarea izobarică a vaporilor de apă

Căldura primită în cursul acestui proces se determină integrând ecuația $\delta q = di - v \cdot dp$ (cu $dp = 0$):

$$q_{03} = i_3 - i_0 = \Delta i \quad \text{[J/kg]} \tag{6.59}$$

$$q_{12} = i_2 - i_1 = i_2' + x_2(i_2'' - i_2') - i_1' - x_1(i_1'' - i_1') \tag{6.60}$$

dar cum pe izobară $i_1' = i_2'$ şi $i_1'' = i_2''$, rezultă:

$$q_{12} = (i_1'' - i_1')(x_2 - x_1) \cdot r_v \tag{6.61}$$

Lucrul mecanic exterior va fi:

$$l_{12} = p_1(v_2 - v_1) = p_1(v_2' + x_2(v_2'' - v_2') - v_1' - x_1(v_1'' - v_1')) \tag{6.62}$$

dar şi în acest caz: $v_1' = v_2'$ şi $v_1'' = v_2''$, deci:

$$l_{12} = p_1(v_1'' - v_1')(x_2 - x_1) \text{ [J/kg]} \tag{6.63}$$

Variația energiei interne este $(u_1' = u_2', \quad u_1'' = u_2'')$ :

$$\Delta u = u_2 - u_1 = u_2' + x_2(u_2'' - u_2') - u_1' - x_1(u_1'' - u_1') = (u_1'' - u_1')(x_2 - x_1) = (x_2 - x_1) \cdot r_{v1} \tag{6.64}$$

### 6.6.3 Transformarea izotermică

Procesul 0→1→2→3 trasat în diagramele *p-v*, *T-s* şi *i-s* din figura 6.9 reprezintă o destindere izotermică, din domeniul lichidului până în domeniul vaporilor supraîncălziți.

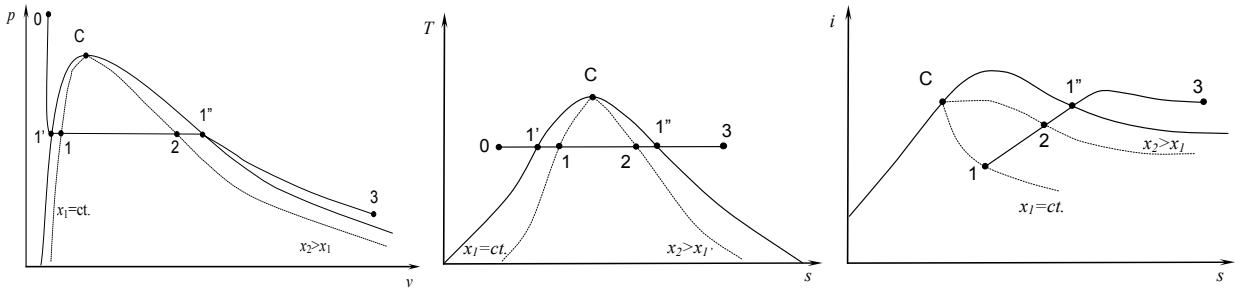



Figura 6.9: Transformarea izotermică a vaporilor de apă

În domeniul de lichid presiunea scade fără o modificare semnificativă a volumului specific, deoarece lichidele sunt fluide incompresibile. În domeniul aburului saturat umed, relațiile deduse pentru transformarea izobarică sunt valabile şi pentru transformarea izotermică. În domeniul aburului supraîncălzit (1"→3), în figura 6.9 se vede o scădere a presiunii şi o creştere accentuată a volumului specific, gazele fiind fluide compresibile.

Destinderea poate fi un proces izotermic numai dacă sistemul primeşte căldură din exterior (altfel, prin destindere, temperatura ar scădea). Căldura schimbată este:

$$q_{13} = T \cdot (s_3 - s_2'') \text{ [J/kg]} \tag{6.65}$$

În diagrama *i-s* se observă că în domeniul de vapori (în apropierea curbei limită de vapori saturați umezi) entalpia creşte uşor pe izotermă, atinge un maxim, după care scade şi tinde spre dreapta orizontală caracteristică gazului ideal (deoarece $di = c_p \cdot dT$, dacă $dT = 0$, atunci şi $di = 0$).

Lucrul mecanic efectuat de fluid în cursul destinderii izotermice 0→1→2→3 se calculează din expresia matematică a primului principiu al termodinamicii: $\delta l = \delta q - du$.

$$l_{ab} = q_{ab} - (u_b - u_a) \text{ [J/kg]} \tag{6.66}$$

### 6.6.4 Transformarea adiabatică

Destinderea aburului în turbină se consideră, în calculele termotehnice, transformare adiabatică, neglijând schimbul de căldură între agentul termic şi mediul exterior, aceasta datorită vitezei mari de curgere şi a bunei izolări termice a turbinei.

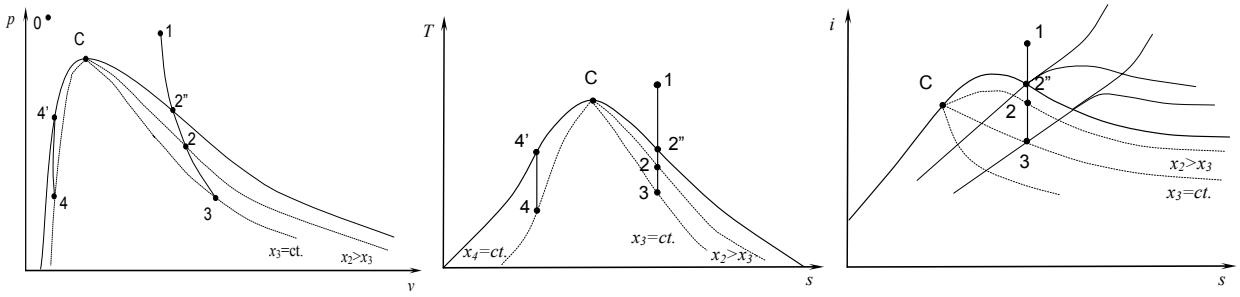



Figura 6.10: Transformarea adiabatică a vaporilor de apă

În figura 6.10 este reprezentat, în diagramele *p-v*, *T-s* şi *i-s*, procesul de destindere adiabatică reversibilă 1→2"→2→3 din domeniul aburului supraîncălzit până în cel de abur umed.

Ecuația transformării adiabatice reversibile este de forma $p \cdot v^k = const.$, exponentul adiabatic *k* având valorile:

- $k = 1{,}3$ pentru abur supraîncălzit;
- $k = 1{,}035 + 0{,}1 \cdot x$ pentru aburul saturat umed.

Curba de destindere adiabatică 1→2" a vaporilor supraîncălziți are panta mai mare decât ramura dreaptă a curbei limită în diagrama *p-v*. Prin destindere adiabatică, vaporii supraîncălziți se transformă în vapori saturați umezi (starea 2").

Lucrul mecanic exterior efectuat în procesul de destindere adiabatică se determină din relația $du = \delta q - \delta l$ (cu $\delta q = 0$):

$$l_{12} = -\int_1^2 pdv = u_1 - u_2 \text{ [J/kg]} \tag{6.67}$$

unde $u_2 = u_2' + x_2(u_2'' - u_2')$. Titlul vaporilor saturați umezi se calculează din condiția $s_1 = s_2$:

$$s_1 = s_2' + x_2(s_2'' - s_2') = s_2' + x_2 \cdot \frac{r_{v2}}{T_2}$$

$$x_2 = (s_1 - s_2') \cdot \frac{T_2}{r_{v2}} \tag{6.68}$$

În calculele referitoare la instalațiile termoenergetice cu abur, interesează lucrul mecanic tehnic care poate fi efectuat de 1 kg de abur care se destinde adiabatic în turbină. Folosind relația $di = \delta q - dl_t$ (cu $\delta q = 0$), se obține:

$$l_{t1,2} = -\int_1^2 vdp = i_1 - i_2 \text{ [J/kg]} \tag{6.69}$$

unde $i_2 = i' + x_2(i_2'' - i_2') = i' + x_2 \cdot r_{v2}$. Diagrama *i-s* permite să se măsoare direct variația entalpiei $i_1 - i_2$ şi deci să se calculeze lucrul mecanic tehnic.

În cazul aburului saturat umed cu titlul $x < 0{,}5$, prin destindere adiabatică se obține micşorarea umidității şi creşterea titlului aburului. Din diagrame se vede că dacă lichidul saturat se destinde adiabatic, acesta se transformă în vapori saturați umezi.

Curba de titlu constant $x = 0{,}5$ împarte (cu aproximație) câmpul diagramelor în două domenii: în stânga acestei curbe, prin destinderea adiabatică aburul saturat umed își mărește titlul (se usucă), iar la dreapta curbei aburul se umezește (titlul scade) în cursul destinderii adiabatice (vezi transformarea 4'→4 în diagrama *T-s* din figura 6.9).

### 6.6.5 Strangularea sau laminarea vaporilor

Prin laminarea sau strangularea unui curent de fluid se înțelege curgerea sa printr-un așa numit dispozitiv de strangulare (laminare) care are aria secțiunii mai mică decât cele din amonte și aval. Exemplu dispozitive de strangulare:

- diafragma: un disc montat transversal într-o conductă, în care este practicat un orificiu cu diametrul mai mic decât cel al conductei, cu muchia dinspre amonte bine ascuțită și cea dinspre aval teșită;
- ajutajul convergent-divergent: aria secțiunii de curgere scade, atinge un minim, după care revine la valoarea inițială (suprafața conică convergentă are generatoarea de obicei o curbă, iar cea divergentă are generatoarea o dreaptă).

Prin strangulare (laminare), presiunea fluidului scade. Căderea de presiune pe dispozitivul de laminare este cu atât mai mare cu cât este mai mare diferența dintre secțiunea minimă și cea maximă de curgere. Măsurând căderea de presiune pe dispozitivul de laminare se poate calcula debitul de fluid.

La curgerea printr-un dispozitiv de strangulare fluidul nu produce lucru mecanic tehnic și cum de obicei nu schimbă nici căldură cu mediul înconjurător, din expresia matematică a principiului întâi al termodinamicii ($di = \delta q - \delta l_t$) rezultă că laminarea este un proces izentalpic (dacă $\delta q = 0$ și $\delta l_t = 0$, rezultă $di = 0$ și deci $i = \text{const.}$).

Deoarece procesul de strangulare sau laminare este un proces izentalpic atât pentru gazele ideale cât și pentru gazele reale, procesul se poate urmări cel mai ușor într-o diagramă *i-s*, unde izentalpele sunt drepte orizontale. În figura 6.11 se pot urmări procese de strangulare a aburului, care se desfășoară în diferite domenii ale diagramei *i-s*.

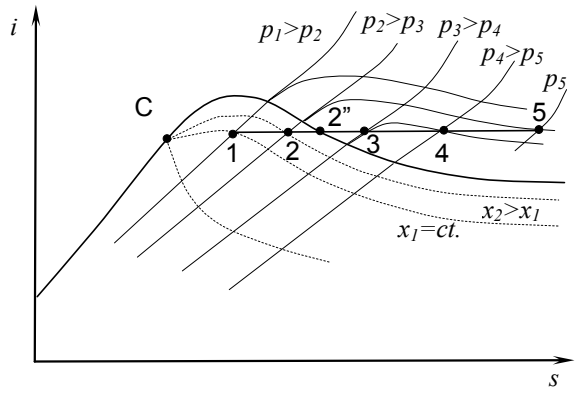



Figura 6.11: Strangularea aburului

În cazul strangulării 1→2 în domeniul de abur umed, prin laminare presiunea și temperatura scad, titlul final $x_2 > x_1$ (aburul se usucă) și din egalitatea $i_1 = i_2$ se poate calcula titlul în starea 2:

$$x_2 = \frac{i_1' - i_2'}{r_{v2}} + x_1 \frac{r_{v1}}{r_{v2}}$$

Dacă laminarea vaporilor saturați umezi continuă, se ajunge la starea de vapori saturați uscați (2"), iar apoi în domeniul de vapori supraîncălziți (procesul 2"→3). Strangularea aburului supraîncălzit este însoțită de scăderea temperaturii $t_3 < t_{2"}$.

În instalațiile termoenergetice, procesul este utilizat pentru strangularea (laminarea) aburului viu produs de cazan sau prelevat din trepte intermediare ale turbinei cu abur, obținând astfel abur de presiune și temperatură mai mici, dar cu aceeași entalpie, deci cu același conținut energetic, care poate fi utilizat în alte scopuri (încălzire, procese tehnologice etc.).

Laminarea aburului saturat umed constituie, de asemenea, una din metodele experimentale pentru determinarea titlului aburului. Laminând aburul saturat umed de la presiunea $p_1$ până când devine supraîncălzit la presiunea $p_3$ și temperatura $t_3$, din condiția $i_1 = i_3$ rezultă:

$$i_1 = i_1' + x_1 \cdot r_{v1} = i_3;$$

de unde rezultă imediat:

$$x_1 = \frac{i_3 - i_1'}{r_{v1}} \tag{6.70}$$

unde entalpia aburului supraîncălzit $i_3$ se determină cunoscând presiunea $p_3$ şi temperatura $t_3$ (prin măsurarea directă), iar $i_1'$ şi $r_{v1}$ se iau din tabele, corespunzătoare presiunii $p_1$.

În maşinile frigorifice şi pompele de căldură strangularea este folosită pentru reducerea presiunii fluidului de lucru. Strangularea mai este des utilizată pentru reducerea temperaturii unui fluid, sau pentru reglarea debitului (echilibrarea reţelelor de distribuţie a agentului termic).

## *6.7 Ciclul Clausius - Rankine motor ideal*

Ciclul termodinamic cu randament termic maxim între două temperaturi extreme date este ciclul Carnot. Acesta însă nu poate fi utilizat în practică pentru construirea unor maşini termice. Teoretic se poate imagina o maşină termică motoare compusă din două turbine şi două compresoare, dintre care în două fluidul de lucru se destinde, respectiv comprimă, izotermic, iar în celelalte două adiabatic. Destinderea în turbină şi comprimarea în compresor sunt practic foarte apropiate de transformări adiabatice, deoarece acestea pot fi bine izolate termic şi fluidul curge cu viteză mare în interiorul lor. Destinderea şi comprimarea izotermice sunt însă imposibil de realizat practic, chiar dacă teoretic s-ar putea imagina ca procese care se desfăşoară cu viteză tinzând spre zero, deci într-un timp tinzând spre infinit.

În practică se utilizează maşini termice motoare care funcţionează după cicluri formate de două transformări izobarice şi două transformări adiabatice, care pot fi relativ uşor realizate. În cazul în care ciclul se desfăşoară integral în domeniul de gaz, el se numeşte *ciclul Joule*, acesta fiind ciclul după care funcţionează instalaţiile de turbine cu gaze.

În cazul în care pe parcursul ciclului apar procese de schimbare a stării de agregare respectiv de condensare şi de vaporizare, *ciclul* se numeşte *Clausius - Rankine*. Porţiunile din transformările izobarice care au loc pe durata schimbării stării de agregare sunt evident şi izotermice, deci ciclul Clausius - Rankine se apropie destul de mult de ciclul Carnot.

Ciclul Clausius Rankine motor este ciclul după care funcţionează centralele termice de forţă cu abur. În figura 6.12 este reprezentată schema de principiu simplificată a unei centrale termoelectrice (CTE) cu abur.

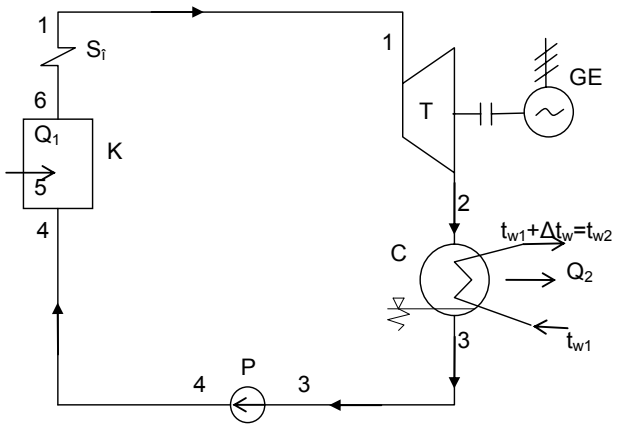



Figura 6.12: Schema unei CTE care funcţionează după ciclul Clausius Rankine

K - cazan
Sî - supraîncălzitor
T - turbină
C - condensator
P - pompă
G - generator electric
$Q_1$ - căldura primită
$Q_2$ - căldura cedată
$t_{w1}$ - temperatura cu care apa de răcire intră în condensator
$t_{w2}$ - temperatura cu care apa de răcire iese din condensator
$\Delta t_w$ - diferenţa de temperatură dintre apa care intră şi apa care iese din condensator

Aburul supraîncălzit, produs de *instalația de cazan* (K) cu starea 1 (numit şi *abur viu*), intră în *turbina* (T). În turbină, aburul se destinde, cedând lucru mecanic rotorului turbinei. Transformarea din turbină este adiabatică, deoarece aburul curge cu viteză mare şi turbina este bine izolată termic față de mediul ambiant. La arborele turbinei se montează, prin intermediul unui cuplaj mecanic, *generatorul electric* (GE). Aburul iese din turbină cu starea 2, teoretic abur saturat uscat, cu presiune mică (şi temperatură mult mai mică). Cu această stare intră în *condensatorul* (C), unde presiunea rămâne constantă. Cele mai des întâlnite condensatoare sunt cele *de suprafață*, în care există țevi prin care circulă apă de răcire, aceasta preluând căldura de condensare a aburului mărindu-şi temperatura de la $t_{w1}$ la $t_{w2}$. Picăturile de condens formate pe suprafața exterioară a țevilor condensatorului cad în partea inferioară a acestuia. În *condensatoarele cu amestec*, utilizate în anumite situații, apa de răcire este pulverizată prin duze în interiorul condensatorului, în curentul de abur. Picăturile fine de apă de răcire preiau prin contact direct căldură de la abur, care condensează ducând la creşterea picăturilor şi la căderea lor în partea inferioară a condensatorului.

Lichidul saturat cu starea 3 este preluat de *pompa* (P), care îl comprimă până la o presiune egală cu presiunea din cazan în starea 4. Presiunea rămâne în continuare constantă până la intrarea în turbină. În *cazanul* (K) lichidul cu starea 4 se încălzeşte izobaric până la temperatura de saturație corespunzătoare presiunii la care se află şi vaporizează până la starea 6 abur saturat uscat. În cazanele de capacitate mare din centrale termoelectrice, apa de alimentare intră în cazan prin conducte de diametru relativ mare (distribuitoare) plasate în partea inferioară, în apropierea peretelui. Din aceste distribuitoare apa de cazan intră în *țevile de ecran*, de diametru mult mai mic, situate în apropierea pereților, prin care curge ascendent. În interiorul cazanului, în *focar*, arde un combustibil fosil. Apa de cazan preia căldură de la gazele de ardere. Temperatura apei creşte până al valoarea de saturație corespunzătoare presiunii (starea 5), după care începe procesul de vaporizare. Curgerea devine bifazică, cu titlu din ce în ce mai mare. În partea superioară a țevilor de ecran titlul este foarte aproape de 1, curentul de abur saturat uscat ducând în suspensie picături fine de lichid saturat. În partea superioară a cazanului, țevile de ecran converg într-un separator de condens, de obicei de tip tambur, unde secțiunea de curgere creşte brusc, viteza de curgere scade, iar picăturile de lichid se separă gravitațional. Când nivelul lichidului ajunge la o anumită cotă, acesta este evacuat printr-o conductă şi este trimis în partea inferioară cazanului, în curentul de apă de alimentare a cazanului, proces numit *purjare*.

Aburul saturat uscat ieşit din separatorul de condens intră în *supraîncălzitor* ($S_i$), unde temperatura lui creşte până la temperatura corespunzătoare stării 1 ($T_{si}$) cu care intră în turbină. Căldura necesară pentru transformarea 4→1 este preluată tot de la gazele de ardere rezultate prin arderea combustibilului în focarul cazanului.

În figurile 6.13, 6.14 şi 6.15 este reprezentat ciclul Clausius Rankine motor teoretic (ideal) în diagramele *p-v* , *T-s* şi respectiv *i-s*.

În diagrama *p-v*, aria cuprinsă între transformările ciclului Clausius - Rankine este direct proporțională cu lucru mecanic ciclic specific masic produs, de exemplu ca sumă algebrică între lucrurile mecanice tehnice specifice masice schimbate, adică produs în destinderea adiabatică în turbină (1→2) şi respectiv consumat în comprimarea adiabatică în pompă (3→4).

În diagrama *T–s*, aria suprafeței închisă de ciclul Clausius - Rankine este de asemenea direct proporțională cu lucrul mecanic ciclic specific masic, dar în acest caz ca sumă algebrică între căldura specifică masică primită de la sursa caldă pe parcursul transformării izobarice 4→1 şi căldura specifică masică cedată sursei reci pe parcursul transformării izobarice 2→3.

Ca ciclu generator (parcurs în sens trigonometric: 1→6→5→4→3→2→1) este cel mai des utilizat ciclu de funcționare a pompelor de căldură şi maşinilor frigorifice (numite şi „cu comprimare mecanică a vaporilor").

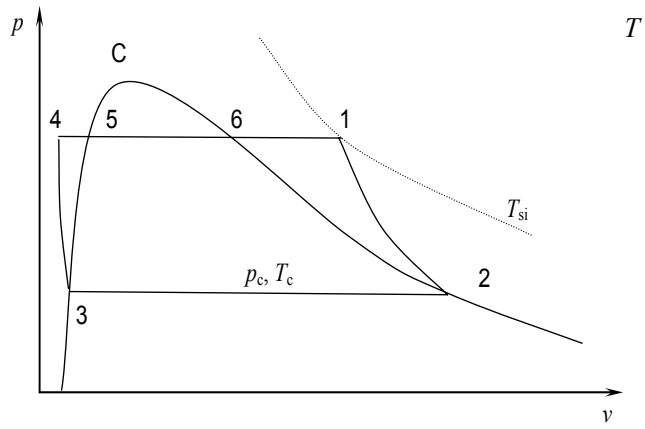



Figura 6.13: Ciclul Clausius – Rankine reprezentat în diagrama *p–v*

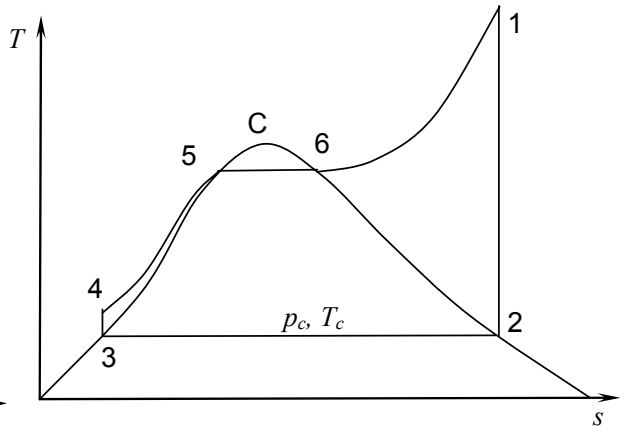



Figura 6.14: Ciclul Clausius – Rankine reprezentat în diagrama *T–s*

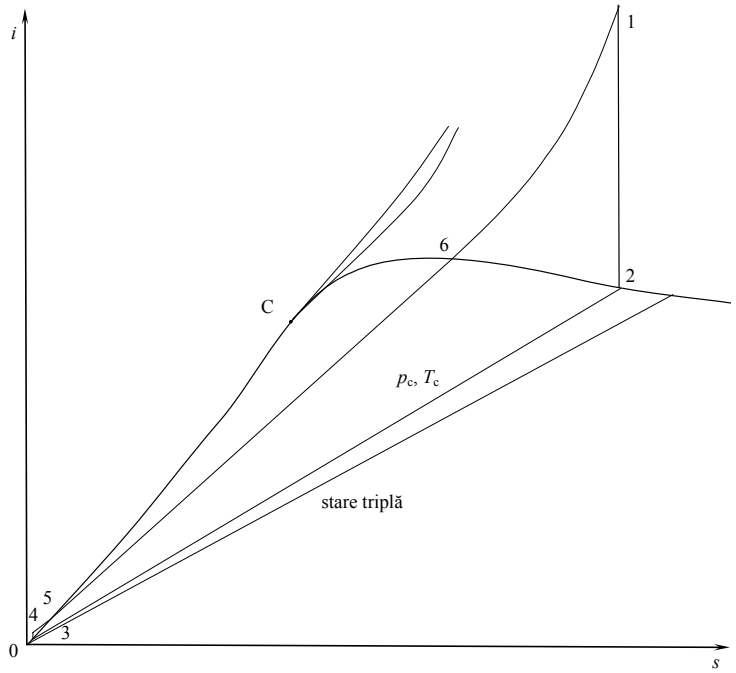



Figura 6.15: Ciclul Clausius Rankine reprezentat în diagrama *i–s*

Transformarea 1→2 (destinderea în turbină) este o transformare adiabatică şi din principiul întâi al termodinamicii rezultă:

$$\delta q = 0 \quad \Leftrightarrow \quad q_{12} = 0 \tag{6.71}$$

$$di = \delta q - \delta l_t \Rightarrow \delta l_t = -di \tag{6.72}$$

$$l_{t12} = -\int_1^2 di = -(i_2 - i_1) = i_1 - i_2 > 0 \tag{6.73}$$

Transformarea 2→3 (răcirea şi respectiv condensarea în condensator) are loc la presiune şi temperatură constantă, adică:

$$p_2 = p_3 = p_c \Leftrightarrow dp = 0 \tag{6.74}$$

Din principiul întâi al termodinamicii rezultă:

$$di = \delta q - l_t = \delta q + vdp \quad \Rightarrow \quad q = di \quad \text{şi} \quad l_{t12} = 0 \tag{6.75}$$

$$q_{23} = q_0 = \int_2^3 di = i_3 - i_2 < 0 \tag{6.76}$$

Cu $q_0$ se notează căldura specifică masică cedată sursei reci.

Transformare 3→4 (comprimarea în pompă) este o transformare adiabatică, deci din principiul întâi al termodinamicii rezultă:

$$q_{34} = 0 \Leftrightarrow \delta q = 0 \tag{6.77}$$

$$l_{t34} = -\int_3^4 di = -(i_4 - i_3) < 0 \tag{6.78}$$

Transformarea 4→1 (încălzirea în cazan) este o transformare izobarică, adică:

$$p_4 = p_5 = p_6 = p_1 \Leftrightarrow dp = 0 \tag{6.79}$$

Din principiul întâi al termodinamicii rezultă:

$$q_{41} = q = \int_4^1 di = i_1 - i_4 > 0 \quad \text{şi} \quad l_{t41} = 0 \tag{6.80}$$

Lucrul mecanic ciclic specific masic se poate calcula ca sumă algebrică a tuturor parametrilor de proces de acelaşi tip, de exemplu ca suma algebrică a lucrurilor mecanice tehnice specifice masice, dintre care două sunt nule ($l_{t23}$ şi $l_{t41}$)

$$l = l_{t12} + l_{t23} + l_{t34} + l_{t41} = l_{t12} + l_{t34} = (i_1 - i_2) - (i_4 - i_3) \tag{6.81}$$

În realitate, se vede şi în diagrama *i–s*, diferenţa între $i_3$ şi $i_4$ este foarte mică în comparaţie cu diferenţa între $i_1$ şi $i_2$ şi în general, în cazul centralelor de forţă cu abur, lucrul mecanic tehnic consumat pentru comprimarea lichidului poate fi neglijat.

$$|l_{t34}| << l_{t12} \quad \Rightarrow \quad l \cong i_1 - i_2 \tag{6.82}$$

În concluzie, randamentul termic al ciclului teoretic ideal este:

$$\eta_t = \frac{l}{q} = \frac{(i_1 - i_2) - (i_4 - i_3)}{i_1 - i_4} \cong \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_4} \tag{6.83}$$

## *6.8 Ciclul Clausius - Rankine motor real*

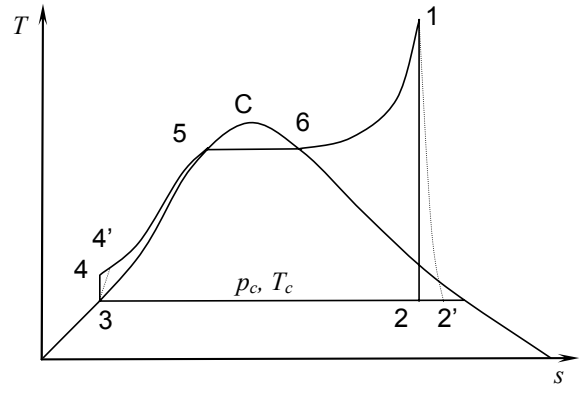



Figura 6.16: Ciclul Clausius – Rankine real în diagrama $T - s$

În cazul ciclului real (figura 6.16), spre deosebire de cel ideal, transformările sunt ireversibile. Dacă considerăm ciclul (1-2-3-4-5-6-1) ca fiind ciclul teoretic, în care toate transformările sunt cvasistatice şi tot procesul este reversibil, atunci în cazul ciclului real se constată că, în primul rând, transformările adiabatice sunt nestatice şi întregul proces este ireversibil. Datorită ireversibilităţii procesului de comprimare în pompă, starea de la sfârşitul acesteia (4') se va afla pe aceeaşi izobară (4-1), dar deplasat spre dreapta, la entropie specifică mai mare, deoarece entropia creşte datorită ireversibilităţii procesului ($s_{4'} > s_4$).

Temperatura la sfârşitul comprimării $T_{4'}$ este de asemenea mai mare decât $T_4$ şi la fel energia internă şi entalpia. În acest caz şi lucrul mecanic tehnic specific masic consumat de pompă în cazul real $l_{t34'} > l_{t34}$. Oricum, chiar şi în cazul real, lucrul mecanic tehnic specific masic ($l_t$) consumat pentru comprimarea apei este mult mai mic decât cel produs prin destinderea reală a aburului în turbină.

În cazul destinderii (1→2), în realitate starea 2 este de cele mai multe ori în interiorul curbei limită de saturație (domeniul de abur saturat umed), pentru a mări căderea de presiune în turbină şi deci lucrul mecanic tehnic produs.

În această situație, aburul care iese din turbină este abur saturat umed având titlu ($x$<1). În curentul de abur apar picături fine de apă lichidă în suspensie. Cu cât titlu scade, umiditatea creşte, deci creşte numărul şi masa picăturilor de apă lichidă, acestea putând distruge prin eroziune (prin ciocnire) paletele ultimelor trepte al turbinei. În cazul destinderii reale, datorită ireversibilității procesului, starea finală 2' pentru aceeaşi presiune în condensator se află la dreapta punctului 2 pe izoterma (2-3). În această situație, se observă că ($x_{2'} > x_2$), ($s_{2'} > s_2$), dar şi ($i_{2'} > i_2$). Deci, în urma destinderii reale, titlu aburului la ieşirea din turbină este mai mare, având un efect pozitiv asupra stării paletelor ultimelor trepte. Lucrul mecanic tehnic specific masic produs prin destindere este însă mai mic. Se numeşte *lucru mecanic interior* al turbinei, notat $l_i$, lucrul mecanic tehnic specific masic produs prin destinderea reală, adiabatică dar ireversibilă:

$$l_i = i_1 - i_{2'} < i_1 - i_2 < l_{t12} \tag{6.84}$$

Se defineşte *randamentul interior al turbinei* ($\eta_i$) ca raportul dintre $l_i$ şi $l_{t12}$ (practic dintre lucrul mecanic tehnic specific masic produs în transformarea reală şi lucrul mecanic tehnic specific masic maxim care ar putea fi produs într-o transformare ideală reversibilă).

$$\eta_i = \frac{l_i}{l_{t12}} = \frac{i_1 - i_{2'}}{i_1 - i_2} < 1 \tag{6.85}$$

Datorită pierderilor care au loc în lagărele turbinei, cauzate de forțele de frecare şi forțele de inerție, lucrul mecanic furnizat efectiv la arborele turbinei ($l_m$) defineşte randamentul mecanic ($\eta_m$) ca fiind:

$$\eta_m = \frac{l_m}{l_i} < 1 \tag{6.86}$$

*Puterea mecanică* furnizată la arborele turbinei ($P_m$) se defineşte ca fiind egală cu lucrul mecanic specific masic ($l_m$) înmulțit cu debitul masic de abur care curge prin turbină:

$$P_m = \dot{m} \cdot l_m = \dot{m} \cdot l_i \cdot \eta_m = \eta_m \cdot P_i = \dot{m} \cdot \left(i_1 - i_2\right) \cdot \eta_i \cdot \eta_m \Rightarrow \tag{6.87}$$

$$P_m = \dot{m}\left(i_1 - i_4\right) \cdot \eta_t \cdot \eta_i \cdot \eta_m = \dot{m} \cdot q \cdot \eta_t \cdot \eta_i \cdot \eta_m = \dot{Q} \cdot \eta_t \cdot \eta_i \cdot \eta_m \tag{6.88}$$

unde $\dot{Q}\left[W\right]$ este fluxul de căldură total primit de debitul de agent termic.

Puterea electrică furnizată de generatorul electric este mai mică decât puterea mecanică furnizată la arborele turbinei. *Randamentul electric al generatorului* ($\eta_e$) este:

$$\eta_e = \frac{P_e}{P_m} \tag{6.89}$$

Căldura este preluată de la gazele de ardere rezultate în urma arderii unui combustibil în focarul cazanului. Fluxul de căldură produs prin arderea unui debit de combustibil $\left(\dot{m}_c\right)$ cu puterea calorifică $H_i$ [J/kg] este:

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_c \cdot H_i \left[ \frac{\text{kg comb.}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{kg comb.}} = \frac{\text{J}}{\text{s}} = \text{W} \right] \tag{6.90}$$

Nu toată căldura produsă prin ardere este preluată de agentul termic, deci se defineşte *randamentul cazanului* ($\eta_K$) ca fiind:

$$\eta_K = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_c} < 1 \tag{6.91}$$

*Consumul de combustibil* este, în acest caz:

$$\dot{m}_c = \frac{\dot{Q}}{\eta_K \cdot H_i} = \frac{\dot{m} \cdot q}{H_i} = \frac{\dot{m} \cdot \left(i_1 - i_4\right)}{H_i} \tag{6.92}$$

*Randamentul global al instalaţiei* este definit ca raportul dintre puterea electrică (utilă) şi fluxul de căldură produs prin arderea debitului necesar de combustibil (consumat):

$$\eta_g = \frac{P_e}{\dot{Q}_c} = \eta_e \cdot \eta_m \cdot \eta_i \cdot \eta_t \cdot \eta_K \tag{6.93}$$

Considerând impuse temperaturile de intrare şi ieşire a apei de răcire din condensator, se poate determina debitul masic de apă de răcire necesar. Fluxul de căldură pe care trebuie să îl preia apa de răcire este:

$$\dot{Q}_0 = \dot{m} \cdot \left|q_0\right| = \dot{m} \cdot \left(i_2 - i_3\right) = \dot{m}_w \cdot c_w \cdot \left(t_{w2} - t_{w1}\right) \tag{6.94}$$

Astfel, consumul de apă de răcire este:

$$\dot{m}_w = \frac{\dot{m} \cdot \left(i_2 - i_3\right)}{c_w \left(t_{w2} - t_{w1}\right)} \tag{6.95}$$

Pentru comparaţii între diferite instalaţii de forţă cu abur (funcţionând chiar cu combustibili diferiţi), se mai definesc:

- *Consumul orar de abur* (debitul de abur viu furnizat de cazan):

$$D = 3600 \cdot \dot{m} \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] \tag{6.96}$$

- *Consumul specific teoretic de abur* (raportat la puterea teoretică a turbinei):

$$d = \frac{D}{P} = \frac{3600 \cdot \dot{m}}{\dot{m} \cdot l} = \frac{3600}{l} \cong \frac{3600}{i_1 - i_2} \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kWh}} \right] \tag{6.97}$$

- *Consumul specific teoretic de căldură* (raportat la puterea teoretică a turbinei):

$$D = \frac{3600}{l} \cdot q = \frac{3600}{\eta_t} \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kWh}} \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = \frac{\text{kJ}}{\text{kWh}} \right] \tag{6.98}$$

## 6.9 Factorii care influențează randamentul termic al ciclului Clausius - Rankine motor

Pentru a pune în evidență parametrii care influențează randamentul termic al ciclului Clausius – Rankine este util să se definească un ciclul Carnot echivalent acestuia şi să se exprime randamentul termic funcție de parametrii de stare ai ciclului Clausius – Rankine. Diferențele între ciclul Clausius - Rankine teoretic şi ciclul Carnot (ideal) apar numai pe porțiunile (4-5) şi (6-1) ale transformării izobarice (4→1), porțiunea (5-6), corespunzătoare vaporizării, fiind şi izotermică (figura 6.17).

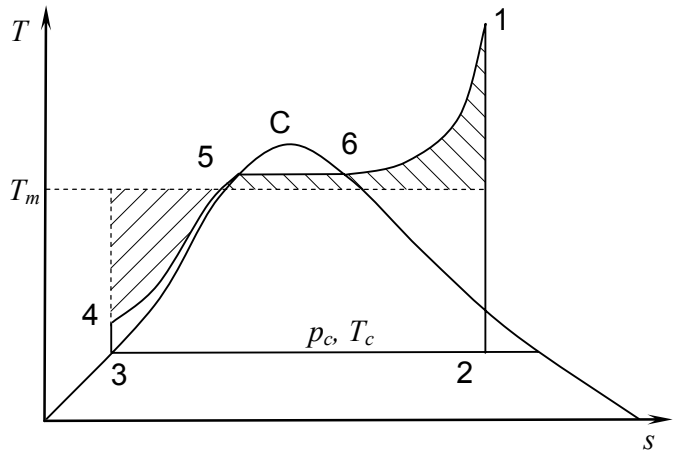



Figura 6.17: Temperatura termodinamică medie la schimbul de căldură cu sursa caldă

Ciclul Carnot echivalent ciclului Clausius - Rankine se defineşte ca având acelaşi lucru mecanic ciclic. Deoarece fluidul de lucru cedează căldură sursei reci pe transformarea (2→3), aceeaşi în ambele cicluri, înseamnă că este necesar ca şi căldura primită de la sursa caldă şi respectiv şi lucrul mecanic ciclic să aibă aceeaşi valoare în ambele cicluri, deci în ciclul Carnot temperatura maximă va fi mai mică decât temperatura maximă în ciclul Clausius – Rankine. Temperatura izotermei superioare a ciclului Carnot echivalent se notează cu $T_m$, se numeşte temperatură medie şi valoarea ei se calculează din condiția de mai sus:

$$T_m \cdot (s_2 - s_3) = i_1 - i_4 \cong i_1 - i_3$$

Grafic, după cum se vede în figura 6.17, aceasta înseamnă că suprafețele haşurate în sens invers trebuie să aibă arii egale (în diagrama $T - s$, aria cuprinsă între curba transformării şi abscisă este proporțională cu căldura schimbată). Rezultă astfel:

$$T_m = \frac{i_1 - i_4}{s_2 - s_3} \cong \frac{i_1 - i_3}{s_2 - s_3} \tag{6.100}$$

Atunci randamentul termic al ciclului Clausius - Rankine ($\eta_t^{CR}$) este egal cu randamentul termic al ciclului Carnot definit mai sus ($\eta_t^{C}$) şi anume:

$$\eta_t^{CR} = \eta_t^{C} = 1 - \frac{T_2}{T_m} = 1 - T_2 \cdot \frac{s_2 - s_3}{i_1 - i_4} \tag{6.101}$$

În relația de mai sus se pot identifica uşor parametrii specifici ciclului Clausius - Rankine care influențează randamentul termic al acestuia. Influența fiecărui parametru se analizează în condiția că toți ceilalți parametrii sunt constanți.

a) Randamentul termic creşte dacă temperatura $T_2$ scade. Temperatura $T_2$ este temperatura de condensare a aburului în condensator şi poate fi coborâtă prin coborârea presiunii în condensator. Deoarece, în cele mai multe cazuri, apa de răcire din condensator este utilizată în circuit închis, aceasta este răcită în turnurile de răcire până la o temperatură apropiată de cea atmosferică, dar nu mai mică de 5°C. Atunci $T_2$ depinde de fapt de temperatura atmosferică. Mai mult decât atât, odată cu coborârea presiunii şi a temperaturii în condensator,

pentru aceeaşi stare iniţială 1, titlu aburului la ieşirea din turbină scade (punctul 2 se deplasează pe verticală în jos). Dacă titlu scade, umiditatea aburului creşte, deci creşte numărul şi masa picăturilor de apă lichidă în suspensie în curentul de abur, şi deci creşte pericolul distrugerii prin eroziune al paletelor ultimelor trepte ale turbinei. Titlu aburului la ieşirea din turbină se limitează în general la $x = 0{,}88 \div 0{,}9$.

b) Randamentul termic creşte dacă $s_2$, respectiv $s_1$, scade ($s_1 = s_2$). Dacă temperatura $T_1$ rămâne constantă, pentru ca $s_1$ să scadă trebuie ca $p_1$ să crească. Creşterea presiunii $p_1$ impune folosirea unor ţevi cu pereţi groşi, din materiale de calitate superioară, deci creşte investiţia iniţială (pentru construirea centralei). În general, presiunea din cazan ($p_1 = p_4 = p_5 = p_6$) se limitează la 180÷200 bar. Există însă în lume şi centrale de forţă cu abur care lucrează la presiuni supracritice (250 bar).

c) Randamentul termic creşte dacă $i_1$ creşte. Dacă ceilalţi parametri rămân constanţi, $i_1$ poate creşte numai prin creşterea temperaturii $T_1$, respectiv a temperaturii de supraîncălzire a aburului. Rezistenţa mecanică a oţelurilor scade însă cu creşterea temperaturii. Pentru a evita folosirea oţelurilor austenitice (foarte scumpe, utilizate de exemplu la instalaţiile de turbine cu gaze), se limitează temperatura de supraîncălzire la 530÷560°C.

## *6.10 Metode de creştere a randamentului ciclului Clausius - Rankine*

### 6.10.1 Supraîncălzirea intermediară a aburului

O metodă de creştere a randamentului termic al ciclului Clausius - Rankine utilizată curent este supraîncălzirea intermediară sau re-supraîncălzirea aburului.

Faţă de ciclul Clausius - Rankine teoretic prezentat anterior, aburul supraîncălzit cu starea 1 se destinde în treptele de înaltă presiune ale turbinei până la starea 2 de abur saturat uscat, după care este readus la instalaţia de cazan în supraîncălzitorul 2, unde se reia supraîncălzirea până la temperatura $T_3$ aproximativ egală cu $T_1$ (eventual puţin mai mică). Aburul supraîncălzit cu starea 3 se destinde în treptele de joasă presiune ale turbinei până în starea 4 (în general abur saturat umed). Schema unei centrale termoelectrice cu abur cu o singură re-supraîncălzire este prezentată în figura 6.18, iar ciclul termodinamic corespunzător este prezentat în diagrama *T–s* în figura 6.19.

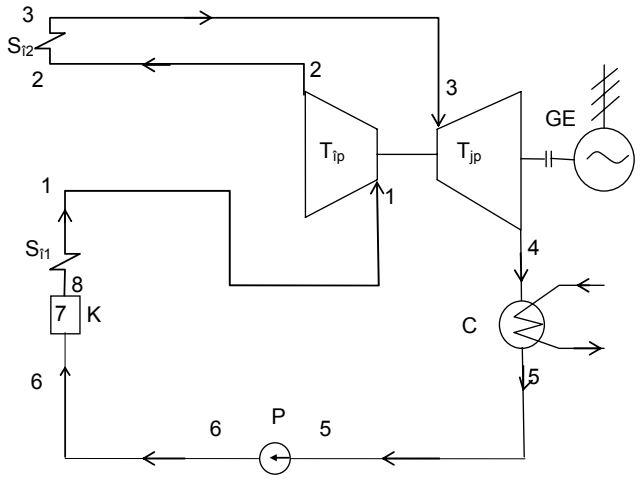



Figura 6.18: Schema unei CTE care funcţionează după ciclul Clausius - Rankine cu supraîncălzire intermediară

Unde:
$S_{i1}$ – supraîncălzitor 1
$S_{i2}$ – supraîncălzitor 2
$T_{ip}$ - trepte de înaltă presiune
$T_{jp}$ - trepte de joasă presiune
K - cazan
C - condensator
GE - generator

$p_1 = p_8 = p_7 = p_6 > p_2 = p_3$

Prin treptele de înaltă şi respectiv de joasă presiune ($T_{ip}$, $T_{jp}$) ale turbinei aburul curge în sensuri opuse, pentru ca forţele axiale să se echilibreze între ele. Toate treptele turbinei sunt montate pe acelaşi arbore.

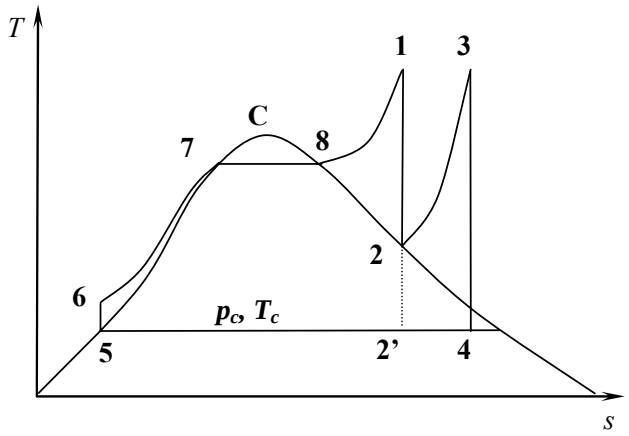



Figura 6.19: Ciclul Clausius Rankine cu o re-supraîncălzire în diagrama *T–s*

Avantaje:

- titlul aburului la ieşirea din turbină creşte faţă de situaţia cu o singură supraîncălzire: $x_4 > x_{2'}$;
- randamentul termic al ciclului creşte fiindcă lucrul mecanic tehnic produs prin destindere în ambele corpuri ale turbinei creşte mult mai mult decât căldura preluată de fluidul de lucru în transformările 6→1 şi 2→3:

$$\begin{aligned} l &= (i_1 - i_2) + (i_3 - i_4) \\ q &= (i_1 - i_6) + (i_3 - i_2) \\ \eta_t &= \frac{l}{q} = \frac{(i_1 - i_2) + (i_3 - i_4)}{(i_1 - i_6) + (i_3 - i_2)} \end{aligned} \qquad (6.102)$$

Dezavantaje:

- creşte complexitatea instalaţiei, necesitând un supraîncălzitor în plus, conductă de legătură etc.;
- creşte complexitatea turbinei, deci material şi manoperă în plus,
- creşte costul instalaţiei.

Creşterea randamentului termic este din ce în ce mai mică cu fiecare supraîncălzire suplimentară. Din aceste considerente economice, mai mult de două re-supraîncălziri nu se justifică şi acestea numai la instalaţiile de puteri mari şi cu presiuni mari în cazan. În cazul instalaţiilor mai mici, cu o singură re-supraîncălzire, în general $p_2 = p_3 = 20 \div 40$ bar.

### 6.10.2 Preîncălzirea regenerativă a apei

O altă metodă de creşterea a randamentului termic al ciclului Clausius – Rankine este preîncălzirea regenerativă a apei de alimentare a cazanului cu debite mici de abur prelevate prin prize prevăzute între treptele ambelor corpuri (de înaltă şi joasă presiune) ale turbinei, abur având diferite presiuni, în funcţie de poziţia prizelor în lungul turbinei.

Transferul de căldură între aburul prelevat la prizele turbinei şi apa de alimentare a cazanului are loc în schimbătoare de căldură specifice numite *preîncălzitoare regenerative* sau *regeneratoare*. Există două tipuri de preîncălzitoare regenerative: de suprafaţă şi cu amestec.

a) *Preîncălzitoare regenerative de suprafaţă*

Preîncălzitoarele regenerative de suprafaţă se folosesc pentru presiuni mari ale aburului adică abur prelevat din treptele de înaltă presiune ale turbinei, care condensează pe ţevile prin care circulă apa de cazan. Condensatul este ulterior introdus în cazan, sau laminat până la o presiune mai mică şi trecut în alt preîncălzitor.

b) *Preîncălzitoarele regenerative cu amestec*

Aburul prelevat din treptele de joasă presiune ale turbinei se amestecă direct cu condensatul provenit din condensator. Pentru a se putea amesteca direct în preîncălzitor, presiunile celor două fluide trebuie să fie egale, deci condensatul necesită o pompă pentru ridicarea presiunii până la o valoare egală cu valoare presiunii din treapta de joasă presiune a turbinei din care a avut loc prelevarea aburului.

Din punct de vedere economic nu se justifică un număr mai mare de nouă preîncălzitoare, dintre care patru cu amestec şi cinci de suprafaţă.

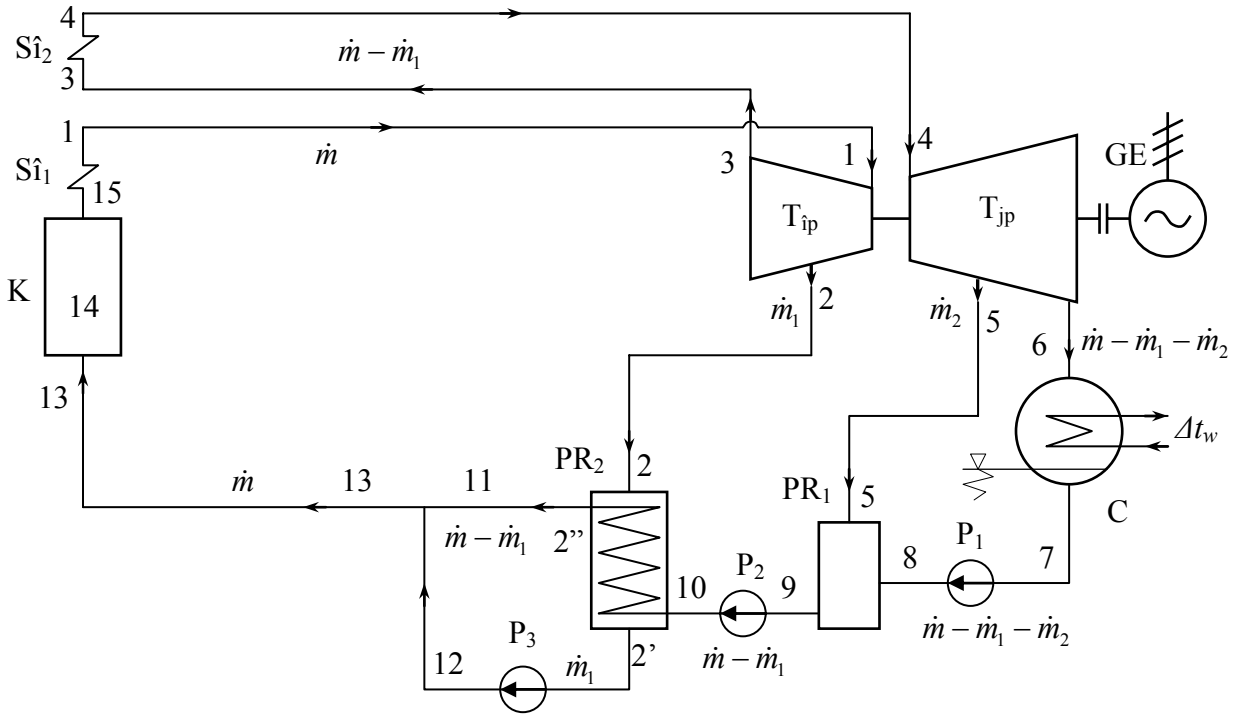



Figura 6.20: Schema unei CTE cu două preîncălzitoare regenerative

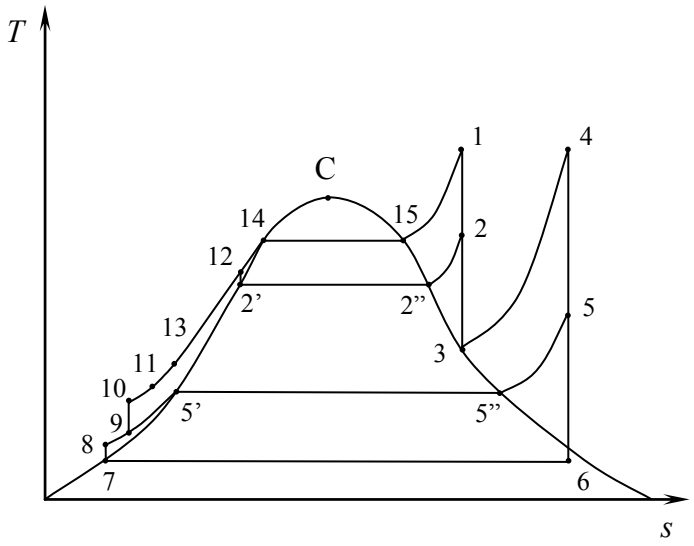



Figura 6.21: Diagrama *T-s* a unei CTE cu două preîncălzitoare regenerative

În figurile 6.20 şi 6.21 este prezentat un caz cu două preîncălzitoare, unul de suprafaţă şi unul de amestec. Aburul viu aflat în starea 1 la parametrii impuşi de buna funcţionare a treptelor de înaltă presiune ale turbinei, suferă o destindere parţială în turbină, iar un debit mult mai mic de abur $\dot{m}_1$ aflat în starea 2 este prelevat prin intermediul unei prize plasate între treptele de înaltă presiune ale turbinei şi este apoi utilizat pentru preîncălzirea regenerativă a apei în preîncălzitorul de suprafaţă $PR_2$.

La ieşirea din treptele de înaltă presiune ale turbinei, aburul este condus iar la instalaţia de cazan, unde se resupraîncălzeşte în supraîncălzitorul $S_{i2}$.

Din treptele de joasă presiune ale turbinei, în care aburul intră cu starea 4, de abur supraîncălzit, se prelevează debitul $\dot{m}_2$, utilizat pentru preîncălzirea regenerativă a apei în preîncălzitorul cu amestec $PR_1$. În treptele de joasă presiune ale turbinei se mai destinde, de la starea 5 la starea 6 (de la intrarea în condensatorul C) numai debitul $\dot{m}-\dot{m}_1-\dot{m}_2$. Acest debit, cu starea 7 de lichid saturat de la ieşirea din condensator, este preluat de pompa $P_1$, care îi ridică presiunea până la cea a prizei de la care este prelevat debitul $\dot{m}_2$ de abur cu starea 5, cu care intră în preîncălzitorul cu amestec $PR_1$. În acest preîncălzitor, prin amestec direct cu debitul $\dot{m}-\dot{m}_1-\dot{m}_2$ de lichid cu starea 8, care se încălzeşte, debitul $\dot{m}_2$ se răceşte până la starea de abur saturat uscat (5”), condensează până la starea de lichid saturat (5’) şi se răceşte până la starea 9.

Debitul $\dot{m} - \dot{m}_1$ de lichid cu starea 9 este preluat la ieşirea din $PR_1$ de pompa $P_2$, care îi ridică presiunea până la valoarea din cazan (starea 10), cu care intră în serpentina din $PR_2$. Aici preia căldură de la debitul $\dot{m}_1$ de abur cu starea 2 prelevat dintre treptele de înaltă presiune ale turbinei şi se încălzeşte până la starea 11.

Debitul $\dot{m}_1$ se răceşte izobaric în $PR_2$, ajunge la starea de abur saturat uscat (2") şi condensează. Lichidul saturat cu starea 2' este preluat de pompa $P_3$, care îi ridică presiunea până la valoarea din cazan (starea 12), cu care este injectat în conducta de alimentare a cazanului. Prin amestec direct în această conductă se obţine debitul $\dot{m}$ cu starea 13, cu care intră în cazanul K şi apoi în supraîncălzitorul $S_{i1}$, ajunge în starea 1, de unde se reia ciclul.

Entalpiile specifice ale fluidului de lucru la ieşirea din preîncălzitoarele regenerative se calculează din ecuaţiile de bilanţ energetic.

Pentru $PR_1$:

$$i_9 \cdot (\dot{m} - \dot{m}_1) = i_5 \cdot \dot{m}_2 + i_8 \cdot (\dot{m} - \dot{m}_1 - \dot{m}_2) \tag{6.103}$$

Pentru $PR_2$:

$$i_{11} \cdot (\dot{m} - \dot{m}_1) = i_{10} \cdot (\dot{m} - \dot{m}_1) + (i_2 - i_{2'}) \cdot \dot{m}_1 \tag{6.104}$$

iar după amestecarea cu debitul $\dot{m}_1$ furnizat de pompa $P_3$:

$$i_{13} \cdot \dot{m} = i_{11} \cdot (\dot{m} - \dot{m}_1) + i_{12} \cdot \dot{m}_1 \tag{6.105}$$

Randamentul termic al ciclului pentru schema de principiu prezentată în figura 6.19 se calculează ca raportul între puterea teoretică produsă prin destinderea aburului în turbină şi fluxul de căldură preluat de fluidul de lucru de la gazele de ardere în interiorul cazanului:

$$\eta_t = \frac{P_t}{\dot{Q}} = \frac{\dot{m} \cdot (i_1 - i_2) + (\dot{m} - \dot{m}_1) \cdot (i_2 - i_3 + i_4 - i_5) + (\dot{m} - \dot{m}_1 - \dot{m}_2) \cdot (i_5 - i_6)}{\dot{m} \cdot (i_1 - i_{13}) + (\dot{m} - \dot{m}_1) \cdot (i_4 - i_3)} \tag{6.106}$$

Creşterea randamentului termic prin preîncălzirea regenerativă a apei are loc datorită recuperării unei părţi din căldura preluată de abur şi utilizării acesteia pentru preîncălzirea apei de alimentare a cazanului. Practic forma ciclului Clausius-Rankine în diagrama *T-s* se apropie de forma unui dreptunghi, adică de forma ciclului Carnot, motiv pentru care această metodă se mai numeşte „*carnotizarea* ciclului Clausius-Rankine".

### 6.10.3 Centrale electrice cu termoficare

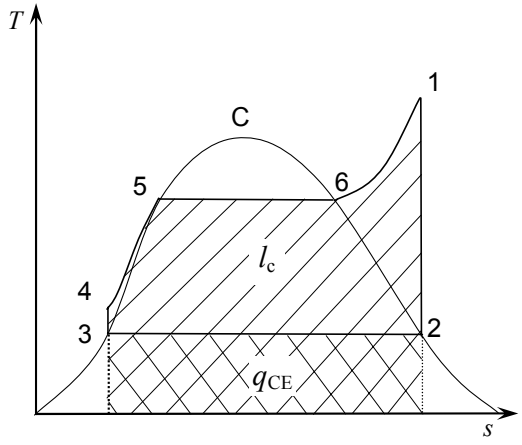



Figura 6.22: Diagrama *T-s* a unei centrale electrice cu termoficare

Cauza principală a randamentelor relativ mici ale centralelor termice este căldura cedată sursei reci $q_0$, respectiv căldura pierdută la condensarea aburului în condensator. Randamentul total al instalaţiei (nu randamentul termic al ciclului Clausius – Rankine) poate fi îmbunătăţit prin utilizarea acestei călduri de către unul sau mai mulţi consumatori externi, de exemplu pentru termoficare, încălzire sere, căldură utilizată în procese tehnologice (uscare, pasteurizare etc.). Consumatorii externi pot fi cu funcţionare permanentă (unele procese tehnologice, prepararea apei calde de consum menajer etc.) sau sezonieră (sezonul mediu de încălzire în zona Oradea este de

172 zile/an).

Turbinele cu abur sunt la rândul lor de două tipuri: cu condensaţie şi cu contrapresiune.

a) *Turbinele cu condensaţie* sunt folosite pentru presiuni în condensator mai mici decât presiunea atmosferică. Apa de răcire din condensator poate fi utilizată pentru alimentarea unor consumatori permanenţi sau sezonieri care necesită temperaturi relativ mici ale agentului termic. Atunci când se alimentează un consumator extern, presiunea în condensator este 0,8÷0,9 bar respectiv temperatura apei de răcire la ieşirea din condensator este 90÷95°C. Apa de răcire se întoarce de la consumator cu temperaturi de 40÷45°C. Atunci când nu este necesară alimentarea unui consumator extern se reduce presiunea în condensator până la 0,03÷0,06 bar astfel încât temperatura de ieşire a apei de răcire din condensator este de 20÷35°C (în funcţie de temperatura atmosferică). Cu cât presiunea din condensator este mai mică, cu atât este mai mare lucrul mecanic tehnic produs prin destinderea aburului în turbină, deci şi puterea electrică furnizată de generator.

b) *Turbinele cu contrapresiune*: evacuează aburul la presiuni mai mari decât presiunea mediului ambiant. În general din turbină iese abur supraîncălzit. Temperatura de condensare este mai mare decât în cazul turbinelor cu condensaţie şi se poate modifica în funcţie de presiunea din condensator. Acest tip de turbină este utilizat pentru alimentarea cu energie termică a unor consumatori externi care necesită temperaturi relativ mari ale agentului termic şi de obicei sunt consumatori sezonieri (de exemplu sisteme de încălzire centrală). Turbinele cu contrapresiune au în general o funcţionare sezonieră.

Avându-se în vedere ciclul teoretic de funcţionare, randamentul general (sau global) al unei centrale electrice cu termoficare se poate exprima cu relaţia:

$$\eta_{CET} = \frac{l_c + q_{CE}}{q} \tag{6.107}$$

unde $l_c$ este lucrul mecanic ciclic specific masic (sau suma lucrurilor mecanice tehnice specifice masice produse prin destinderea aburului în toate treptele turbinei), $q_{CE}$ este căldura specifică masică furnizată pe un ciclu consumatorului extern, iar $q$ este căldura specifică masică preluată de fluidul de lucru pe parcursul unui ciclu.

Randamentul **teoretic** global al unei astfel de centrale este 100%, dar în realitate, datorită pierderilor de pe conductele ce leagă consumatorul de centrala termoelectrică, randamentul ajunge la 70÷80%. Centralele termoelectrice cu termoficare (CET), numite şi centrale de co-generare (deoarece furnizează şi energie electrică şi energie termică) sunt cele mai rentabile economic atunci când ele sunt exploatate la parametrii nominali pentru care au fost proiectate. În prezent, datorită scăderii cererii de energie electrică pe piaţa naţională, majoritatea CET sunt practic menţinute în funcţiune în primul rând pentru a produce energia termică necesară sistemelor de termoficare ale oraşelor din apropiere, producând o cantitate anuală de energie electrică mult mai mică decât cea nominală (din care consumă un procent important pentru serviciile proprii, mai ales dacă funcţionează cu combustibil solid, în special cărbune inferior).

# 7. ARDEREA COMBUSTIBILILOR

## *7.1 Definirea şi clasificarea combustibililor*

Se consideră *combustibili*, oricare din substanţele ce îndeplinesc următoarele condiţii:

- oxidează exotermic cu viteză relativ mare, producând gaze cu temperatură mare;
- se aprind la o temperatură relativ mică;
- nu produc prin ardere cantităţi mari de substanţe toxice sau nocive;
- nu pot fi valorificate superior prin alte procedee;
- se pot transporta uşor şi ieftin;
- au un preţ de cost relativ scăzut;

Reacţiile de oxidare au loc, în cazul combustibililor, utilizând oxigen furnizat din exterior, în general oxigenul din aer. Pentru comparaţie, în cazul *explozibililor*, oxigenul este conţinut în masa acestora, reacţia de oxidare exotermică având astfel loc cu viteză mult mai mare decât în cazul combustibililor.

După natura lor, combustibilii pot fi: *naturali* (obţinuţi direct din natură, de exemplu cărbune brut, ţiţei, gaze naturale, gaz petrolier lichefiat, lemn de foc, alte tipuri de biomasă, biogaz etc.), *artificiali* (obţinuţi prin prelucrarea unor materiale naturale, de exemplu brichete de cărbune, cocs, mangal, păcură, benzină, motorină, peleţi de biomasă, uleiuri vegetale etc.), *sintetici* (de exemplu alcool industrial etc.).

După starea de agregare, combustibilii pot fi: *solizi*, *lichizi* sau *gazoşi*.

Combustibilii folosiţi în prezent în scopuri energetice (arşi în focarele cazanelor de abur din centralele termoelectrice) sunt în general combustibilii *fosili* naturali:

- cărbuni inferiori (cărbune brun, lignit, uneori huilă),
- gaz natural (conform standardelor internaţionale pentru transport pe conductele magistrale, conţinutul de metan trebuie să fie de minim 99,8%, iar cel de sulf 0%),

sau combustibili fosili artificiali, în general păcură (obţinută prin rafinarea ţiţeiului). Aceştia sunt evident epuizabili. Din datele cunoscute în prezent, rezervele de ţiţei şi gaze naturale se vor epuiza în câteva zeci de ani, iar cele de cărbune în 200-300 de ani.

Acolo unde există o sursă constantă şi pe termen lung de biomasă (zone agricole sau exploatări forestiere) se pot construi centrale termoelectrice care să o utilizeze drept combustibil, dar cele existente în prezent sunt de puteri relativ mici, de la câţiva MW până la maxim câteva zeci de MW.

Transportul combustibililor lichizi şi gazoşi prin conducte este relativ simplu şi ieftin. Transportul cărbunilor se face în general cu trenuri de marfă. Transportul feroviar în sine este de asemenea relativ ieftin, însă la costul acestuia mai trebuie adăugat costul transportului şi al depozitării cărbunelui la consumator (teren pentru depozitare, benzi transportoare etc.), precum şi cheltuieli pentru prevenirea poluării (în principal cu praf de cărbune).

Cu excepţia gazului natural, combustibilii utilizaţi în mod curent în scop energetic (păcură şi cărbuni inferiori) au un conţinut semnificativ de sulf. Bioxidul de sulf ($SO_2$) care rezultă în urma arderii este toxic, fiind inclus în categoria substanţelor poluante. În plus, dacă temperatura gazelor de ardere scade sub temperatura de condensare a vaporilor de apă (*punctul de rouă*), acesta se dizolvă în condens, rezultând o soluţie diluată de acid sulfuric ($H_2SO_3$), care este coroziv, motiv pentru care se evită întotdeauna apariţia acestei situaţii în interiorul instalaţiilor. În cazul în care emisia de compuşi de sulf în atmosferă este mai mare decât cea admisă de legislaţia în vigoare, se impune utilizarea unor metode de reţinere a acestora. Aceste metode există în prezent, dar cresc atât costurile investiţiei, cât şi cele de exploatare.

În anumite condiții de temperatură şi presiune poate oxida şi azotul, rezultând oxizi de azot ($NO_x$), care sunt de asemenea toxici şi care sunt principala cauză a apariției *smog*-ului. În prezent există arzătoare de combustibili lichizi şi gazoşi care evită formarea oxizilor de azot, dar acest lucru este practic imposibil în majoritatea cazanelor în focarele cărora se ard cărbuni.

În general combustibilii conțin compuşi care participă la reacția de oxidare (la ardere), care formează *masa combustibilă*, precum şi compuşi care nu participă la procesul de ardere şi care formează *balastul*. Conținutul de balast este foarte mare la cărbunii inferiori (peste 50%). Balastul creşte costurile de transport şi depozitare a cărbunilor, dar şi costurile de exploatare ale centralei termoelectrice. În urma arderii rezultă o cantitate mare de cenuşă şi zgură, care sunt evacuate din focar la o temperatură mai mare decât cea a cărbunelui la intrarea în focar, deci în primul rând reprezintă o pierdere de energie. Particule fine de zgură şi cenuşă (*cenuşa zburătoare*) sunt antrenate de curentul de gaze de ardere şi trebuie reținute înainte de evacuarea acestora în atmosferă la gura coşului de fum (în general utilizând electro-filtre). Cenuşa şi zgura evacuate din focar şi recuperate în electro-filtre sunt emulsionate cu apă şi noroiul rezultat este pompat cu pompe speciale (*pompe Bagger*) în halde special amenajate, care după umplere trebuiesc neutralizate şi ecologizate. O parte din apă se pierde prin evaporare la suprafața haldei de zgură, dar o bună parte se infiltrează în sol, provocând poluarea chimică a pânzei freatice.

Prin analiză chimică elementară se determină compoziția chimică a combustibililor. Rezultatele sunt date sub forma participărilor masice ale diferitelor substanțe în combustibil.

Combustibilii solizi conțin în general: în masa combustibilă carbon (C), hidrogen ($H_2$), sulf ($S_2$) şi oxigen ($O_2$), iar în balast azot ($N_2$), apă (W), unele metale şi nemetale şi compuşi ai acestora, de exemplu siliciu (Si), magneziu (Mg), aluminiu (Al), calciu (Ca), care formează cenuşa (A).

Combustibilii lichizi conțin: în masa combustibilă carbon (C), hidrogen ($H_2$), sulf ($S_2$) şi oxigen ($O_2$), iar în balast azot ($N_2$), apă (W) şi cenuşă (A).

Combustibilii gazoşi conțin: n masa combustibilă hidrogen ($H_2$), monoxid de carbon (CO), hidrocarburi uşoare ($C_mH_n$) şi oxigen ($O_2$), iar în balast azot ($N_2$) şi bioxid de carbon ($CO_2$).

Compoziția elementară pentru combustibilii solizi şi lichizi se dă sub forma:

$$C + H + S + O + N + W + A = 100\% \qquad (7.1)$$

sau $$c + h + s + o + n + w + a = 1 \text{ kg comb.} \qquad (7.2)$$

unde: C - carbon; S - sulf; H - hidrogen;
O - oxigen N - azot W - apă; A - balast.

Pentru combustibilii gazoşi, compoziția elementară se dă sub forma:

$$(H_2) + (C_mH_n) + (CO) + (H_2O) + (CO_2) + (N_2) = 100\% \qquad (7.3)$$

$$(h_2) + (c_mh_n) + (co) + (h_2o) + (co_2) + (n_2) = 1 \ m^3_N \qquad (7.4)$$

unde: $H_2$ - hidrogen; $C_mH_n$ - hidrocarburi; CO - monoxid de carbon;
$H_2O$ - apă; $CO_2$ - bioxid de carbon; $N_2$ - azot.

Arderea unui combustibil poate fi *completă* sau *incompletă*, după cum toți atomii care pot oxida oxidează sau nu oxidează. Dacă arderea are loc până la oxidarea maxim posibilă (numărul maxim de atomi de oxigen care se pot lega de atomii substanței care oxidează), arderea se numeşte *perfectă*, iar dacă nu, ea se numeşte *imperfectă*. Dacă arderea nu este perfectă şi completă, o parte din energia chimică disponibilă în combustibil nu este transformată în căldură.

Căldura degajată prin arderea completă şi perfectă a unei mase unitare de combustibil se numeşte *putere calorifică.* Puterea calorifică se exprimă în kJ/kg pentru combustibili solizi şi în kJ/ $m_N^3$ pentru combustibilii gazoşi. Puterea calorifică determinată pentru situaţia în care apa este evacuată în stare lichidă, se numeşte *putere calorifică superioară*, notată $H_s$. Puterea calorifică determinată pentru cazul în care apa este evacuată sub formă de vapori se numeşte *putere calorifică inferioară*, notată $H_i$.

Relaţia între puterea calorifică inferioară ($H_i$) şi putere calorifică superioară ($H_s$) este:

$$H_i = H_s - 2500 \cdot (w + 9h) \quad [kJ/kg] \tag{7.5}$$

unde: 2500 [kJ/kg] – căldura latentă medie de vaporizare a apei;
9h+w [kg $H_2O$/kg comb.] – cantitatea de apă rezultată prin oxidarea hidrogenului, plus umiditatea combustibilului.

Pentru calculele comparative între instalaţii energetice care consumă tipuri diferite de combustibil, se utilizează o putere calorifică convenţională, care ar corespunde unui aşa numit *combustibil convenţional* şi care are valoarea:

$$H_{i\ c.c.} = 7.000 \text{ kcal/kg} = 29{,}4 \text{ MJ/kg} \tag{7.6}$$

sau o altă putere calorifică convenţională, care ar corespunde unui combustibil numit *echivalent petrol* şi care are valoarea:

$$H_{i\ e.p.} = 1{,}5 \times H_{i\ c.c.} = 10.500 \text{ kcal/kg} = 44{,}1 \text{ MJ/kg} \tag{7.7}$$

Consumurile sau economiile de energie sunt în general exprimate în „tone combustibil convenţional" (t.c.c.) sau „tone echivalent petrol" (t.e.p.). Uneori, probabil pentru simplificare, se consideră că 1 t.e.p. = 10 Gcal (în loc de 10,5 Gbal, valoarea exactă).

Aprecierea calitativă a combustibililor se face, în ordine, după următorii parametrii:

- puterea calorifică inferioară;
- uşurinţa aprinderii;
- viteza de ardere;
- cantitatea de emisii poluante;
- temperatura de topire a cenuşii.

## *7.2 Calculul arderilor combustibililor solizi, lichizi şi gazoşi*

Calculul arderii are ca scop determinarea cantităţii de aer necesară arderii, a cantităţii de gaze de ardere (rezultate în urma arderii) şi a compoziţiei acestora. Cele mai importante reacţii chimice de ardere sunt:

$$\begin{cases} C + O_2 \rightarrow CO_2 + Q_C \\ H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + Q_H \\ S + O_2 \rightarrow SO_2 + Q_S \end{cases} \tag{7.8}$$

unde $Q_C$, $Q_H$ şi $Q_S$ sunt căldurile rezultate prin oxidarea exotermică a unui atom de carbon, a unei molecule de hidrogen şi respectiv a unui atom de sulf.

Înmulţind cele trei relaţii de mai sus cu 1 kmol (care are acelaşi număr $N_A$ de particule, atomi sau molecule, indiferent de natura chimică a substanţei), se obţine, fără a mai scrie căldurile produse prin oxidare:

$$\begin{cases} 1\,\text{kmol C} + 1\,\text{kmol O}_2 \rightarrow 1\,\text{kmol CO}_2 \\ 1\,\text{kmol H}_2 + \frac{1}{2}\,\text{kmol O}_2 \rightarrow 1\,\text{kmol H}_2\text{O} \\ 1\,\text{kmol S} + 1\,\text{kmol O}_2 \rightarrow 1\,\text{kmol SO}_2 \end{cases} \quad (7.9)$$

Cantităţile de substanţă combustibilă (carbon, hidrogen şi sulf) exprimate în kilomoli în relaţia 7.8 pot fi exprimate acum în kilograme, cunoscând masele molare ale fiecăreia dintre ele ($M_C$ = 12 kg/kmol, $M_{H_2}$ = 2 kg/kmol, $M_S$ = 32 kg/kmol).

$$\begin{cases} 12\,\text{kg C} + 1\,\text{kmol O}_2 \rightarrow 1\,\text{kmol CO}_2 \;\left|\cdot\frac{1}{12}\right. \\ 2\,\text{kg H}_2 + \frac{1}{2}\,\text{kmol O}_2 \rightarrow 1\,\text{kmol H}_2\text{O} \;\left|\cdot\frac{1}{2}\right. \\ 32\,\text{kg S} + 1\,\text{kmol O}_2 \rightarrow 1\,\text{kmol SO}_2 \;\left|\cdot\frac{1}{32}\right. \end{cases} \quad (7.10)$$

Împărţind fiecare relaţie de oxidare din 7.10 cu numărul de kilograme de substanţă combustibilă corespunzătoare, rezultă:

$$\begin{cases} 1\,\text{kg C} + \frac{1}{12}\,\text{kmol O}_2 \rightarrow \frac{1}{12}\,\text{kmol CO}_2 \;|\cdot c \\ 1\,\text{kg H}_2 + \frac{1}{4}\,\text{kmol O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\,\text{kmol H}_2\text{O} \;|\cdot h \\ 1\,\text{kg S} + \frac{1}{32}\,\text{kmol O}_2 \rightarrow \frac{1}{32}\,\text{kmol SO}_2 \;|\cdot s \end{cases} \quad (7.11)$$

Înmulţind fiecare relaţie de oxidare din 7.11 cu cantitatea de substanţă combustibilă dintr-un kilogram de combustibil (respectiv c kg C, h kg $H_2$ şi s kg S), rezultă:

$$\begin{cases} c\,\text{kg C} + \frac{c}{12}\,\text{kmol O}_2 \rightarrow \frac{c}{12}\,\text{kmol CO}_2 \\ h\,\text{kg H}_2 + \frac{h}{4}\,\text{kmol O}_2 \rightarrow \frac{h}{2}\,\text{kmol H}_2\text{O} \\ s\,\text{kg S} + \frac{s}{32}\,\text{kmol O}_2 \rightarrow \frac{s}{32}\,\text{kmol SO}_2 \end{cases} \quad (7.12)$$

Calculul se efectuează în general pentru masa unitară de combustibil, respectiv 1 kg pentru combustibilii solizi şi lichizi şi 1 $m^3_N$ pentru combustibilii gazoşi. Un kg combustibil conţine, conform compoziţiei elementare, c kg C (carbon), h kg $H_2$ (hidrogen) şi s kg S (sulf).

Cantitatea minimă de oxigen ($O_{min}$) necesară pentru arderea completă şi perfectă a unui kilogram de combustibil solid sau lichid, numită şi *oxigen minim*, exprimată în kmol/kg comb., se obţine adunând cantităţile necesare oxidării compuşilor combustibili conform relaţiilor 7.11 şi scăzând oxigenul conţinut într-un kilogram de combustibil, adică:

$$O_{min} = \frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32}\ [\text{kmol O}_2/\text{kg comb.}] \quad (7.13)$$

Cantitatea minimă de $O_2$ necesară pentru arderea completă şi perfectă a unui kilogram de combustibil, exprimată în $m^3_N$ $O_2$/kg comb. se calculează înmulţind valoarea din relaţia 7.12 cu volumul molar şi este:

$$O_{min} = 22{,}414 \cdot \left( \frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s - o}{32} \right) \left[ \frac{m_N^3 O_2}{kg\ comb.} \right] \tag{7.14}$$

sau, aproximativ:

$$O_{min} = 1{,}8678 \cdot c + 5{,}6035 \cdot h + 0{,}7 \cdot (s - o) \left[ \frac{m^3{}_N O_2}{kg\ c} \right] \tag{7.15}$$

În cazul unui combustibil gazos, cantitate minimă de oxigen necesară arderii complete şi perfecte a unui $m_N^3$ se calculează cu următoarea relație:

$$O_{min} = 0{,}5 \cdot (CO) + 0{,}5 \cdot (H_2) + 2 \cdot (CH_4) + 3 \cdot (C_2H_4) + \\ + \left(\frac{m+n}{4}\right) \cdot (C_mH_n) - (O_2) \left[ \frac{m_N^3\ O_2}{m_N^3\ comb.} \right] \tag{7.16}$$

Considerând participarea masică a oxigenului ($O_2$) în aer de 21%, restul de 79% fiind azot ($N_2$), cantitatea minimă de aer ($L_{min}$) necesară arderii, numită şi *aer minim*, este:

$$L_{min} = \frac{O_{min}}{0{,}21} \left[ \frac{m_N^3\ aer}{kg\ comb.} \right] \tag{7.17}$$

sau:

$$L_{min} = \frac{O_{min}}{0{,}232} \left[ \frac{kg\ aer}{kg\ comb.} \right] \tag{7.18}$$

Pentru ca arderea să fie completă şi perfectă, în general trebuie să se furnizeze combustibilului o cantitate mai mare de aer decât cea minimă calculată mai sus pe baza raportului stoichiometric, deoarece în realitate este imposibil de realizat un amestec perfect omogen al combustibilului cu oxigenul introdus în *camera de ardere* sau *focar*. Cantitatea reală de aer se mai numeşte *aer real* şi se notează $L_r$.

Se defineşte *coeficientul excesului de aer*, notat $\lambda$, ca raportul dintre cantitatea reală de aer furnizată pentru ardere şi cantitatea minimă necesară, adică:

$$\lambda = \frac{L_r}{L_{min}} \tag{7.19}$$

Coeficientul excesului de aer are întotdeauna valori supraunitare cuprinse între 1,3 şi 2 pentru combustibilii solizi; 1,15 şi 1,3 pentru combustibilii lichizi şi între 1,05 şi 1,3 pentru combustibilii gazoşi. Valorile alese din intervalele amintite mai depind de calitatea şi natura combustibilului, respectiv de organizarea procesului de ardere în focarul cazanului.

În cazul motoarelor cu ardere internă, deoarece regimul de funcționare variază uneori rapid şi într-un interval foarte larg, pot apărea situații în care coeficientul excesului de aer are valori subunitare, astfel încât arderea nu mai este perfectă, nici măcar completă (gazele de ardere conțin combustibil ne ars). Sistemele actuale de injecție controlată electronic reuşesc să evite destul de bine, dar nu complet, regimurile de funcționare ale motoarelor cu ardere internă cu $\lambda$ subunitar.

Cantitatea reală de aer furnizată arderii este:

$$L_r = \lambda\, L_{min} = \lambda\ \frac{O_{min}}{0{,}21} \left[ \frac{m_N^3\ aer}{kg\ comb.} \right] \tag{7.20}$$

Produsele arderii formează un amestec de gaze care respectă legile gazului ideal şi care se numesc generic *gaze de ardere* sau *fum*. Gazele de ardere conţin $CO_2$, $SO_2$, $H_2O$, $N_2$ şi eventual $O_2$ (dacă $\lambda > 1$). Deoarece în calculul arderii unităţii de masă de combustibil arderea este considerată completă şi perfectă, în gazele de ardere nu apar monoxidul de carbon (CO) şi oxizii de azot ($NO_x$).

Cantităţile componentelor care apar în fum sunt:

$$\begin{cases} (CO_2)_f = \dfrac{c}{12}\left[\dfrac{\text{kmol}\,CO_2}{\text{kg comb.}}\right] = 22{,}414\,\dfrac{c}{12}\left[\dfrac{m_N^3\,CO_2}{\text{kg comb.}}\right] \\ (H_2O)_f = \dfrac{h}{2} + \dfrac{w}{18}\left[\dfrac{\text{kmol}\,H_2O}{\text{kg comb.}}\right] = 22{,}414\,\dfrac{h}{2} + \dfrac{22.414}{18}\,w\left[\dfrac{m_N^3\,H_2O}{\text{kg comb.}}\right] \\ (SO_2)_f = \dfrac{s}{32}\left[\dfrac{\text{kmol}\,SO_2}{\text{kg comb.}}\right] = 22{,}414\,\dfrac{s}{32}\left[\dfrac{m_N^3 SO_2}{\text{kg comb.}}\right] \end{cases} \quad (7.21)$$

În cazul în care $\lambda > 1$ apare în fum şi $O_2$, din excesul de aer, respectiv:

$$(O_2)_f = 0{,}21\ L_{exc} = 0{,}21\ (L_r - L_{min}) = 0{,}21\ (\lambda\text{-}1)\ L_{min} = (\lambda\text{-}1)\ O_{min}\left[\frac{m_N^3 O_2}{\text{kg comb.}}\right] \quad (7.22)$$

Cantitatea de azot în fum rezultă din azotul din combustibil şi cel introdus cu aerul:

$$(N_2)_f = n/28 + 0{,}79\ L_r\ \ [m_N^3/\text{kg comb.}] \quad (7.23)$$

Cantitatea totală de gaze de ardere se obţine prin însumarea tuturor componentelor fumului. Cantitatea minimă se obţine pentru $\lambda = 1$ şi se numeşte volumul minim de gaze:

$$V_{g\,min} = (CO_2)_f + (H_2O)_f + (SO_2)_f + (N_2)_{f\,min}\ \ [m_N^3/\text{kg comb.}] \quad (7.24)$$

Pentru $\lambda > 1$, volumul total de gaze de ardere este:

$$V_{g\,t} = V_{g\,min} + L_{exc} = V_{g\,min} + (\lambda\text{-}1)\ L_{min}\ \ [m_N^3/\text{kg comb.}] \quad (7.25)$$

În unele cazuri, de exemplu la prelevare pentru analiză în vederea controlării arderii, gazele de ardere sunt răcite până la temperaturi relativ mici, de obicei temperatura mediului ambiant (standard 20°C în condiţii de laborator). La această temperatură, majoritatea vaporilor de apă din fum condensează, astfel încât gazele de ardere se numesc *uscate* (sau *fum uscat*). Cantitatea minimă de gaze uscate (pentru $\lambda = 1$) este:

$$V_{g\,min\,us} = (CO_2)_f + (SO_2)_f + (N_2)_{f\,min}\ [m_N^3/\text{kg comb.}] \quad (7.26)$$

iar cantitatea totală de gaze uscate (pentru $\lambda > 1$) este:

$$V_{g\,t} = V_{g\,min} + L_{exc} = V_{g\,min} + (\lambda\text{-}1)\ L_{min}\ [m_N^3/\text{kg comb.}] \quad (7.27)$$

Cu relaţiile 7.21 - 7.27 se pot calcula participaţiile masice ale fiecărei componente în gazele de ardere, după care se calculează participaţiile volumice, iar apoi valorile proprietăţilor termodinamice ale amestecului de gaze (vezi cap. 4.2).

Notaţiile V şi denumirile improprii de „volum” de gaze din relaţiile 7.25 - 7.26 sunt datorate unităţii de măsură normal metru cub, care este de fapt o unitate de măsură pentru masă (cantitatea de gaz), nu pentru volum.

## *7.3 Controlul arderii*

Controlarea procesului de ardere are ca scop obținerea unui randament maxim al arderii şi reducerea cât mai mult posibil a efectelor poluante. Controlul arderii se poate efectua prin mai multe metode:

- analiza compoziției gazelor de ardere;
- determinarea coeficientului excesului de aer pe baza compoziției gazelor de ardere;
- determinarea temperaturii de ardere prin măsurători.

Pentru fiecare focar sau cameră de ardere există o valoare optimă a coeficientului excesului de aer, determinată experimental, numită $\lambda_{optim}$. Dacă $\lambda_{real} < \lambda_{optim}$, atunci arderea este imperfectă (dacă $\lambda << \lambda_{optim}$ atunci se poate afirma că arderea este incompletă). Dacă $\lambda > \lambda_{optim}$, creşte fluxul de căldură pierdut în atmosferă datorită evacuării aerului suplimentar la o temperatură mai mare decât cea cu care a fost introdus în focar.

Aparatele cu care se determină compoziția gazelor de ardere se numesc *analizoare de gaze*. Acestea pot fi cu funcționare continuă (determinarea conținutului de $CO_2$ prin absorbție în spectrul infraroşu), sau cu funcționare intermitentă (de exemplu aparat ORSAT).

În centralele termoelectrice moderne, cu sisteme de reglare automată, este important să se poată determina în timp real valoarea coeficientului excesului de aer în diferite zone de pe traseul de curgere al acestora. Un debit mic din gazele de ardere este prelevat şi deviat pentru a se măsura conținutul de $CO_2$. Dintre componentele din gazele de ardere, doar $CO_2$ şi vaporii de $H_2O$ absorb radiație electromagnetică în spectrul infraroşu. După răcire şi condensarea vaporilor de apă, gazele de ardere trec printr-un tub transparent, de o parte a căruia se află o sursă de radiație infraroşie de putere cunoscută, iar de cealaltă parte un receptor, de exemplu o diodă foto-sensibilă. Din energia emisă de sursă, o parte este absorbită de bioxidul de carbon, direct proporțional cu concentrația acestuia în gazele de ardere. Semnalul receptat este comparat cu unul obținut de la o instalație analogă, poziționată în dreptul unui rezervor transparent în care se află un amestec de gaze etalon, cu concentrația de $CO_2$ cunoscută. Prin comparare, se determină concentrația de $CO_2$ din gazele de ardere prelevate. Semnalul obținut fiind unul electric, poate fi preluat de un calculator de proces şi utilizat pentru reglarea automată a instalației.

Analizoarele de gaze cu funcționare intermitentă se utilizează pentru determinarea compoziției unor probe de gaze de ardere prelevate la anumite intervale de timp. Probele de gaze de ardere sunt inițial răcite până la temperatura mediului ambiant, temperatură la care vaporii de apă condensează si deci se determină compoziția gazelor uscate. Componentele din gazele uscate se vor nota cu indicele „f us.”. Pentru o determinare exactă a coeficientului de exces de aer, se determină experimental volumele de $(CO_2)_{f\ us.}$, $(CO)_{f\ us.}$, $(O_2)_{f\ us.}$ şi $(N_2)_{f\ us.}$ conținute de un volum cunoscut de gaze de ardere uscate. Determinarea se face prin trecerea succesivă a gazelor prin câte un rezervor care conține o substanță chimică cu proprietatea că poate dizolva una dintre componente ($CO_2$, CO, sau $O_2$). După dizolvarea fiecărei componente se măsoară volumul de gaze rămas şi se calculează (prin diferență) volumul componentei dizolvate. Ceea ce rămâne în final se consideră a fi integral $N_2$. Se calculează apoi participațiile volumice ale celor patru componente:

Valoarea coeficientului excesului de aer depinde evident de excesul de aer, deci:

$$L_{exc} = L_r - L_{min} = L_r - \frac{L_r}{\lambda} = L_r\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) = \frac{(N_2)_f}{0,79}\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \tag{7.28}$$

În gazele de ardere poate să existe $O_2$ numai din excesul de aer, sau dacă arderea nu este perfectă şi atunci în gazele de ardere există şi CO. Rezultă că oxigenul din excesul de aer, notat $O_{exc.}$ se poate calcula ca diferența dintre $(O_2)_f$ şi jumătate din cantitatea de $(CO)_f$:

$$O_{exc} = (O_2)_f - \frac{1}{2}(CO)_f \tag{7.29}$$

Cum oxigenul reprezintă 21% din aer, rezultă:

$$L_{exc} = \frac{O_{exc}}{0,21} = \frac{(O_2)_f - \frac{1}{2}(CO)_f}{0,21} \tag{7.30}$$

Egalând relaţiile 7.29 şi 7.30 rezultă:

$$\frac{(N_2)_f}{0,79} - \frac{(N_2)_f}{\lambda \cdot 0,79} = \frac{(O_2)_f}{0,21} - \frac{(CO)_f}{2 \cdot 0,21} \Leftrightarrow \frac{(N_2)_f}{0,79} - \frac{1}{0,21}\left[(O_2)_f - \frac{(CO)_f}{2}\right] = \frac{(N_2)_f}{\lambda \cdot 0,79}$$

de unde rezultă imediat că valoarea coeficientului excesului de aer se poate calcula cu relaţia:

$$\lambda = \frac{(N_2)_{f\,us.}}{(N_2)_{f\,us.} - \frac{0,79}{0,21}\left[(O_2)_{f\,us.} - \frac{(CO)_{f\,us.}}{2}\right]} \tag{7.31}$$

Pentru o estimare rapidă a valorii lui $\lambda$ este suficient să se cunoască doar cantitatea de $CO_2$ din fumul uscat, măsurată de exemplu cu analizoare de gaze cu funcţionare continuă. Pentru $\lambda = 1$, concentraţia de $CO_2$ este maximă (deoarece nu există exces de aer), respectiv participarea volumică a $CO_2$ în fum are o valoare maximă ($\nu_{CO_2\,max}$). Determinând valoarea reală a participării volumice a $CO_2$ în fum ($\nu_{CO2}$), se aproximează că

$$\lambda \cong \frac{\nu_{CO_2 max}}{\nu_{CO_2}} \tag{7.32}$$

Erorile relative care se obţin folosind această relaţie sunt de (1÷3)%, deci acceptabile în calcule inginereşti.

## *7.4 Temperatura de ardere*

În orice cameră de ardere, temperatura nu este constantă în tot volumul acesteia. Se consideră, prin definiţie, ca *temperatură de ardere* temperatura gazelor de ardere la ieşirea din camera de ardere. Temperatura la care ajung gazele de ardere în urma unui proces de ardere ideal se numeşte *temperatură teoretică de ardere* (se notează $t_{th}$). Arderea ideală presupune o ardere perfectă şi completă într-o incintă adiabatică. În acest caz, fluxul de căldură introdus în camera de ardere cu combustibilul şi aerul, plus fluxul de căldură produs prin arderea debitului $\dot{m}_C$ de combustibil, este egal cu fluxul de căldură evacuat cu gazele de ardere.

$$\dot{Q}_i = \dot{Q}_C + \dot{Q}_L + \dot{m}_C \cdot H_i = \dot{Q}_g \tag{7.33}$$

Atât combustibilul, cât şi aerul necesar arderii, sunt preîncălzite înainte de introducerea în focar (preluând căldură de la gazele de ardere înainte de evacuarea acestora la coş), având deci temperaturile mai mari decât temperatura atmosferică. Fluxul de căldură introdus în focar este:

$$\dot{Q}_i = \dot{m}_C \cdot H_i + \dot{m}_C \cdot c_{pC}\Big|_{t_a}^{t_C} \cdot (t_C - t_a) + \underbrace{\dot{m}_C \cdot \lambda \cdot L_{min}}_{\dot{m}_L} \cdot c_{pL}\Big|_{t_a}^{tL}(t_L - t_a) \tag{7.34}$$

unde: $\dot{m}_C$ [kg/s] - debitul masic de combustibil

$H_i$ [kJ/kg] - puterea calorifică a combustibilului

$t_a$ [°C] - temperatura atmosferică (sau a mediului ambiant)

$t_C$ [°C] - temperatura combustibilului la intrarea în focar

$t_L$ [°C] - temperatura aerului la intrarea în focar

$c_{pC}\Big|_{t_a}^{t_C}$ [kJ/kg·K] - capacitatea calorică masică la presiune constantă a combustibilului, valoare medie între $t_C$ şi $t_a$

$c_{pL}\Big|_{t_a}^{tL}$ [kJ/kg·K] - capacitatea calorică masică la presiune constantă a aerului, valoare medie între $t_L$ şi $t_a$

Fluxul de căldură evacuat cu gazele de ardere, aflate la temperatura teoretică de ardere ($t_{th}$), este:

$$\dot{Q}_g = \underbrace{\dot{m}_C \cdot V_{gt}}_{\dot{m}_g} \cdot c_{pg}\Big|_{t_a}^{t_{th}} (t_{th} - t_a) \tag{7.35}$$

unde: $c_{pg}\Big|_{t_a}^{t_{th}}$ [kJ/kg·K] - capacitatea calorică masică la presiune constantă a gazelor de ardere, valoare medie între $t_{th}$ şi $t_a$

Temperatura teoretică de ardere ($t_{th}$) se poate determina din egalitatea celor două fluxuri de căldură:

$$t_{th} = t_a + \frac{\dot{m}_C \cdot H_i + \dot{m}_C \cdot c_{pC}\Big|_{t_a}^{t_c} (t_C - t_a) + \dot{m}_C \cdot \lambda \cdot L_{min} \cdot c_{pL}\Big|_{t_a}^{t_L} (t_L - t_a)}{\dot{m}_C \cdot V_{gt} \cdot c_{pg}\Big|_{t_a}^{t_{th}}} \tag{7.36}$$

Deoarece temperatura teoretică de ardere apare în ambii membri ai ecuației, calculul se efectuează prin iterație, astfel:

- se alege o valoare inițială ($t_{th0}$) a temperaturii teoretice de ardere, apoi se determină din tabel capacitățile calorice masice la presiune constantă pentru componentele gazelor de ardere, ca valoare medie între $t_a$ şi $t_{th0}$;
- se calculează capacitatea calorică masică la presiune constantă a gazelor de ardere, ca valoare medie între $t_a$ şi $t_{th0}$;
- cu această valoare se calculează valoarea temperaturii teoretice $t_{th1}$;
- dacă valoarea rezultată $t_{th1}$ diferă de valoarea aleasă $t_{th0}$ cu mai mult decât eroarea acceptată inițial, se reia calculul plecând de la temperatura teoretică calculată în iterația precedentă.

În realitate, procesul de ardere nu este ideal. Arderea poate fi incompletă şi imperfectă, iar camera de ardere nu este niciodată adiabatică. Pierderea de căldură prin pereții camerei de ardere are loc mai ales prin radiație termică, sub forma unui flux de căldură $\dot{Q}_r$. Fluxul de căldură produs prin arderea incompletă şi imperfectă este dependent de randamentul focarului $\eta_F$. Atunci temperatura reală de ardere:

$$t_r = t_a + \frac{\eta_F \cdot \dot{m}_C \cdot H_i + \dot{m}_C \cdot c_{pc}\Big|_{t_a}^{t_c} (t_C - t_a) + \dot{m}_C \cdot \lambda \cdot L_{min} \cdot c_{pL}\Big|_{t_a}^{t_L} (t_L - t_a) - \dot{Q}_r}{\dot{m}_C \cdot V_{gt} \cdot c_{pg}\Big|_{t_a}^{t_r}} \tag{7.37}$$

La calculul temperaturii reale de ardere, debitul de combustibil $\dot{m}_C$ nu se poate simplifica, deoarece $\dot{Q}_r$ nu depinde de debitul de combustibil ars, ci numai de temperatura gazelor de ardere şi de construcția camerei de ardere (dimensiuni şi materiale).

# 8. TRANSMITEREA CĂLDURII

## *8.1 Noțiuni generale*

Transmiterea căldurii reprezintă procesul de transmitere a energiei interne în interiorul aceluiaşi sistem termodinamic, din zonele cu temperaturi mai mari spre cele cu temperaturi mai mici sau între sisteme termodinamice diferite, aflate la temperaturi diferite. Căldura trece întotdeauna de la sistemul cu temperatură mai mare la cel cu temperatură mai mică (această afirmație reprezentând de fapt şi un enunț al principiului al doilea al termodinamicii). Deoarece nu poate să apară decât în cazul unei diferențe finite de temperatură între sisteme şi în interiorul unui sistem (care se află astfel într-o stare de neechilibru), procesul de transmitere a căldurii este întotdeauna ireversibil, având loc cu pierdere de exergie şi cu generare de entropie.

În studiul proceselor de transmitere a căldurii este necesară cunoaşterea temperaturii în interiorul sistemelor studiate. Valorile temperaturii sunt diferite în interiorul unui sistem, deci orice sistem care suferă un proces de transmitere a căldurii se află într-o stare de neechilibru. Temperatura fiind un parametru termic de stare, câmpul de temperatură este un câmp scalar, care depinde în general de coordonatele de poziție şi de timp. Valoarea funcției temperatură în toate punctele sistemului, se numeşte *câmp de temperatură*. Câmpul de temperatură este un câmp scalar. Dacă temperatura unui anumit punct din spațiu variază în timp, câmpul de temperatură se numeşte *nestaționar*, iar dacă nu variază în timp, câmpul de temperatură se numeşte *staționar*.

Locul geometric al punctelor cu aceeaşi temperatură se numeşte *suprafață izotermică*. Suprafețele izotermice nu se intersectează niciodată (temperatura nu poate avea două valori diferite în acelaşi punct). Ele sunt suprafețe închise sau limitate de marginile sistemului.

Drumul cel mai scurt de la o suprafață izotermică de temperatură "$t$" la una alăturată de temperatură "$t+\Delta t$" este cel măsurat pe direcția normalei la suprafață (în figura 8.1 se vede că $\Delta n < \Delta x$, oricare ar fi direcția Ox diferită de normala On). Limita raportului dintre $\Delta t$ şi $\Delta n$ atunci când $\Delta n \to 0$ se numeşte *gradient de temperatură*.

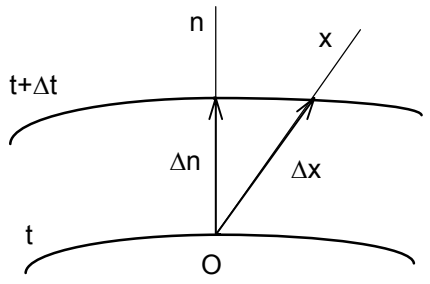



**Figura 8.1: Suprafețe izotermice**

Gradientul de temperatură are deci relația de definiție:

$$\lim_{\Delta n \to \infty} \frac{\Delta t}{\Delta \bar{n}} = \bar{n}_0 \frac{\partial t}{\partial n} = grad\, t = \nabla t \ \text{[K/m]} \qquad (8.1)$$

unde: $\bar{n}_0$ versorul normalei.

Gradientul de temperatură este un vector cu direcția normală la suprafața izotermică, având sensul pozitiv în sensul de creştere a temperaturii.

Cercetările teoretice şi experimentale au pus în evidență complexitatea proceselor de transmitere a căldurii. Din acest motiv studiul acestor procese se împarte în studiul mai multor fenomene simple de transmitere a căldurii: *conducția*, *convecția* şi *radiația termică*. Legile de bază ale acestor moduri de transmitere a căldurii sunt complet diferite.

*Conducția termică* este mecanismul prin care căldura se transmite în interiorul unui corp indiferent de starea lui de agregare. Transmiterea căldurii prin conducție termică se realizează prin propagarea căldurii din aproape în aproape între particulele sistemului, pe baza ciocnirilor dintre acestea, cauzate de mişcarea lor liberă în interiorul corpului sau a sistemului.

*Convecția termică* este modul prin care căldura se transmite între un perete solid şi un fluid (compresibil sau incompresibil) aflat în mişcare relativă față de acesta.

*Radiația termică* este de fapt radiația electromagnetică. Ea produce efecte termice în materiale atunci când energia termică radiată ajunge la nivelul materialului. Efectele termice semnificative sunt produse de radiația electromagnetică din spectrul infraroşu (lungimi de undă $\lambda = 0{,}36 \div 0{,}78$ μm) şi din spectrul vizibil (lungimi de undă $\lambda = 0{,}78 \div 360$ μm).

## *8.2 Conducția termică*

### 8.2.1 Legea conducției termice

Conducția termică reprezintă modul de transmitere a căldurii din aproape în aproape, la nivel microscopic, prin contact direct între particulele corpului. În metale, conducția termică are loc în principal prin difuzia electronilor liberi. În materiale solide cristalizate, conducția termică are loc prin vibrațiile elastice ale ionilor rețelei cristaline. În solide dielectrice amorfe şi în lichide, conducția termică are loc prin unde elastice provocate de schimbul de impulsuri dintre moleculele cu energie de agitație termică diferită. În gaze, conducția termică are loc în principal prin difuzia atomilor sau a moleculelor.

Fourier a demonstrat că întotdeauna cantitatea de energie care se transmite sub formă de căldura prin conducție termică este direct proporțională cu gradientul de temperatură, aria suprafeței prin care se transmite căldura şi durata de desfăşurare a procesului, conform ecuației 8.2, numită *Legea lui Fourier*:

$$d^2\overline{Q} = -\lambda \cdot \overline{n}_0 \frac{\partial t}{\partial n} \cdot dA \cdot d\tau = -\lambda \cdot \nabla t \cdot dA \cdot d\tau \tag{8.2}$$

unde: $Q$ [J] - căldura transmisă;
$A$ [m$^2$] - aria secțiunii prin care se transmite căldura;
$\tau$ [s] - timpul în care se transmite căldura;
$\lambda$ [W/m·K] - coeficientul de conducție termică al materialului la temperatura la care are loc schimbul de căldură.

Semnul "-" a fost introdus deoarece căldura se transmite în sensul descrescător al temperaturii, iar gradientul de temperatură este pozitiv în sensul creşterii temperaturii.

*Fluxul de căldură*, definit ca fiind căldura transmisă în unitatea de timp prin suprafața cu aria $A$, se notează cu $\dot{Q}$ [W] şi este:

$$\overline{\dot{Q}} = \frac{d\overline{Q}}{d\tau} = \int_A -\lambda \cdot \nabla t \cdot dA \tag{8.3}$$

*Densitatea fluxului de căldură*, definit ca fiind fluxul de căldură transmis prin unitatea de suprafață, se notează cu $\dot{q}$ [W/m$^2$] şi este.

$$\overline{\dot{q}} = \frac{d\overline{\dot{Q}}}{dA} = -\lambda \cdot \nabla t \tag{8.4}$$

Deoarece în general interesează numai valorile (în modul), sensul de transmitere fiind evident, în relațiile de mai sus se poate renunța la scrierea în forma vectorială.

Factorul de proporționalitate $\lambda$ din legea lui Fourier se numeşte *coeficient de conducție termică* sau *conductivitate termică* şi este o caracteristică a materialului (care se determină pe cale experimentală), având ca unitate de măsură [W/ m$^2$·K] sau [W/m$^2$·°C]. În general valoarea sa variază

Coeficientul de conducție termică $\lambda$ este o caracteristică de material, care în general cu starea de agregare, cu faza stării de agregare, cu presiunea, cu temperatura, cu axele de cristalizare, cu umiditatea, cu porozitatea etc. Pentru un material dat, cea mai importantă este

variația cu temperatura. Cercetările au arătat că, pentru majoritatea substanțelor, $\lambda$ este o funcție liniară de temperatură.

Ca valori orientative:

- pentru gaze $\lambda = 0{,}006 \div 0{,}6$ [W/m$^2$ K] şi creşte cu temperatura;
- pentru lichide $\lambda = 0{,}09 \div 0{,}7$ [W/m$^2$ K] şi în general scade cu temperatura;
- pentru materiale de construcții $\lambda = 0{,}02 \div 3$ [W/m$^2$ K] şi creşte cu temperatura, densitatea şi umiditatea materialului;
- pentru metale $\lambda = 2 \div 414$ [W/m$^2$ K] şi scade cu temperatura, dar mai ales în prezența impurităților, astfel încât aliajele au conductivitatea termică mult mai mică decât oricare dintre componente (de ex., la temperatura de 0°C, $\lambda_{Ag} = 414$ [W/m$^2$ K], $\lambda_{Cu} = 395$ [W/m$^2$ K], $\lambda_{Al} = 202$ [W/m$^2$ K]).

În general, dacă $\lambda < 0{,}2$ [W/m$^2$ K] materialul se numeşte *izolator termic*.

Valorile conductivităților termice pentru toate materialele utilizate în practică sunt determinate experimental şi sunt date în tabele în literatura de specialitate.

### 8.2.2 Ecuațiile diferențiale ale conducției termice

Forma generală a ecuației diferențiale a conducției termice a fost stabilită de Fourier. Considerăm, într-un sistem cartezian de axe de coordonate, un element de volum $dV = dx \cdot dy \cdot dz$, în care se transmite tridimensional căldură prin conducție. Fluxul elementar de căldură transmis prin acest element de volum se poate calcula ca suma fluxurilor elementare de căldură transmise în lungul celor trei axe de coordonate (Ox, Oy şi Oz) şi în cazul general (nestaționar) este:

$$d\dot{Q}_1 = -\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_x \cdot \frac{\partial t}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_y \cdot \frac{\partial t}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_z \cdot \frac{\partial t}{\partial z}\right)\right] \cdot dV \tag{8.5}$$

Dacă $\lambda$ nu depinde de temperatură şi de direcție ($\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ şi $d\lambda/d\tau = 0$), rezultă:

$$d\dot{Q}_1 = -\lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}\right) \cdot dV \tag{8.6}$$

sau:

$$d\dot{Q}_1 = -div\left(\lambda \cdot grad\, t\right) \cdot dV = -\lambda \cdot div(grad\, t) = -\lambda \cdot \nabla^2 t \cdot dV \tag{8.7}$$

Operatorul Laplace ($\nabla^2$) aplicat câmpului de temperatură are, în coordonate carteziene, forma:

$$\nabla^2 t = \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \tag{8.8}$$

şi în coordonate cilindrice:

$$\nabla^2 t = \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \tag{8.9}$$

Fluxul elementar de căldură înmagazinat sau eliberat de volumul elementar $dV$ din materialul respectiv, prin modificarea în timp a temperaturii sale, este:

$$d\dot{Q}_2 = \rho \cdot c \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial \tau}\right) \cdot dV \tag{8.10}$$

unde: $\rho$ [kg/m$^3$] - densitatea materialului;
$c$ [J/kg·K] - capacitatea calorică specifică a materialului.

Unele materiale pot conține surse interne de căldură (pozitive sau negative), de exemplu barele de combustibil nuclear sau unele roci conțin elemente radioactive care eliberează energie prin fisiune nucleară, conductori prin care circulă curent electric (efectul Joule – Lenz), reacții chimice etc. În ipoteza că sursele interne de căldură sunt uniform distribuite, fluxul de căldură furnizat de acestea se poate exprima prin relația:

$$d\dot{Q}_3 = \dot{q}_v \cdot dV \tag{8.11}$$

unde: $\dot{q}_v$ [W/m$^3$] - densitatea volumică a fluxului surselor interne de căldură.

Ecuația de bilanț energetic, conform principiului întâi al termodinamicii, este:

$$d\dot{Q}_1 + d\dot{Q}_2 = d\dot{Q}_3 \tag{8.12}$$

Înlocuind în relația 8.12 fluxurile elementare de căldură cu expresiile lor (din relațiile 8.7, 8.10 şi 8.11) şi rearanjând termenii, se obține:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \cdot \nabla^2 t + \frac{\dot{q}_v}{\rho \cdot c}$$

Raportul $\lambda/(\rho \cdot c)$ se notează cu "$a$", se numeşte *difuzivitate termică* şi are unitatea de măsură [m$^2$/s]. Se obține astfel forma generală a ecuației diferențiale a conducției termice, numită *ecuația lui Fourier*:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \nabla^2 t + \frac{\dot{q}_v}{\rho \cdot c} \tag{8.13}$$

În cazul cel mai general $\lambda$, $\rho$ şi $c$ depind în principal de temperatură, dar şi de presiune (mai ales pentru gaze). În plus, $\lambda$ poate să aibă valori diferite după direcții diferite în spațiu, mai ales în cazul substanțelor solide cristaline.

În cazul unui câmp de temperatură staționar, se obține *ecuația lui Poisson*:

$$a \cdot \nabla^2 t + \frac{\dot{q}_v}{\rho \cdot c} = 0 \tag{8.14}$$

În cazul unui câmp de temperatură staționar fără surse interne de căldură, se obține *ecuația lui Laplace*:

$$a \cdot \nabla^2 t = 0 \tag{8.15}$$

Ecuațiile diferențiale ale conducției termice pot fi integrate analitic numai în anumite cazuri particulare ale unor procese relativ simple, dintre care unele sunt prezentate în continuare.

### 8.2.3 Conducția unidimensională în regim staționar prin pereți plani paraleli de extindere infinită fără surse interne de căldură

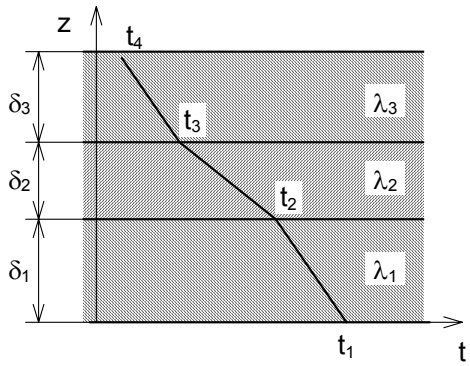



**Figura 8.2: Conducția termică prin perete plan neomogen**

Considerăm un perete plan orizontal de extindere infinită format din trei straturi de grosimi diferite ($\delta_1 \neq \delta_2 \neq \delta_3$) formate din materiale cu proprietăți diferite ($\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$), de exemplu roci diferite (figura 8.2). Fluxul de căldură se transmite unidirecțional şi câmpul de temperatură se modifică numai pe verticală. Temperaturile pe fețele stratelor sunt $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$.

În cazul în care nici un parametru nu se modifică în timp, câmpul de temperatură este staționar. În cazul în care un anumit strat conține substanțe radioactive, trebuie ținut cont de sursele interne de căldură corespunzătoare, conform legii lui Poisson. În caz contrar, conducția termică are loc conform legii lui Laplace scrisă pentru un câmp de temperatură unidimensional, care variază numai după axa $z$, derivatele parțiale de ordinul 2 în raport cu $x$ şi $y$ fiind deci nule, iar cea în raport cu $z$ trecând în derivată totală:

$$\frac{d^2t}{dz^2} = 0 \tag{8.16}$$

Prin integrarea succesivă a ecuației 8.16 se obține:

$$\frac{dt}{dz} = C_1 \quad \Leftrightarrow \quad dt = C_1 \cdot dz$$

şi $$t = C_1 \cdot z + C_2$$

Constanta de integrare $C_1$ se obține imediat din legea lui Fourier particularizată pentru procesul considerat:

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \frac{dt}{dz} \quad \Rightarrow \quad C_1 = \frac{dt}{dz} = -\frac{\dot{q}}{\lambda} \tag{8.17}$$

Constanta de integrare $C_1$ se poate determina din condițiile la limită, de exemplu pentru stratul 1, la înălțimea $z = 0$ (pe fața inferioară a peretelui) temperatura are valoarea $t_1$ şi rezultă:

$$C_2 = t_1 \tag{8.18}$$

Temperatura curentă $t$ în stratul 1 variază deci liniar cu adâncimea, conform funcției:

$$t = t_1 - \frac{\dot{q}}{\lambda_1} \cdot z \tag{8.19}$$

Din a doua condiție la limită pentru stratul 1, respectiv că pe fața sa superioară (la adâncimea $z = \delta_1$) temperatura are valoarea $t_2$, rezultă:

$$\dot{q} \cdot \frac{\delta_1}{\lambda_1} = t_1 - t_2 \quad \Leftrightarrow \quad \dot{q} = \frac{\lambda_1}{\delta_1} \cdot (t_1 - t_2) \tag{8.20}$$

Prin analogie, se pot scrie direct aceste relații atât pentru stratul 2:

$$\dot{q} \cdot \frac{\delta_2}{\lambda_2} = t_2 - t_3 \quad \Leftrightarrow \quad \dot{q} = \frac{\lambda_2}{\delta_2} \cdot (t_2 - t_3)$$

cât şi pentru stratul 3:

$$\dot{q} \cdot \frac{\delta_3}{\lambda_3} = t_3 - t_4 \quad \Leftrightarrow \quad \dot{q} = \frac{\lambda_3}{\delta_3} \cdot (t_3 - t_4)$$

Densitatea fluxului de căldură transmis prin conducţie în regim staţionar prin cele trei straturi diferite (fără surse interne de căldură) este evident constantă. Însumând relaţiile din stânga corespunzătoare celor trei strate şi regrupând termenii rezultă:

$$\dot{q} = \frac{t_1 - t_4}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3}} = \frac{t_1 - t_4}{R_{ech}}$$

sau generalizând pentru un perete compus din *n* straturi diferite:

$$\dot{q} = \frac{t_1 - t_{n+1}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\delta_i}{\lambda_i}} = \frac{t_1 - t_{n+1}}{R_{ech}} \tag{8.21}$$

unde: $R_{ech}$ [K/W] - rezistenţa echivalentă la conducţia termică.

### 8.2.4 Conducţia unidimensională în regim staţionar prin pereţi cilindrici de lungime infinită fără surse interne de căldură

În cazul unui perete cilindric, căldura se transmite prin conducţie de la suprafaţa interioară a peretelui spre cea exterioară sau invers. Temperatura variază numai în direcţie radială, astfel încât în coordonate cilindrice câmpul de temperatură este unidimensional, suprafeţele izotermice fiind suprafeţe cilindrice coaxiale.

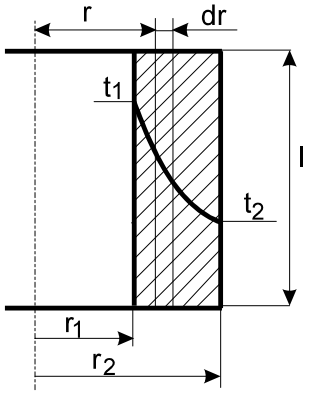



**Figura 8.3: Conducţia prin perete cilindric**

Considerăm un perete cilindric omogen de lungime infinită (practic de lungime $l \gg r_2$), cu razele suprafeţelor interioară şi exterioară $r_1 < r_2$, cu temperaturile pe aceste suprafeţe $t_1 > t_2$ (figura 8.3). Peretele fiind omogen, materialul din care este construit are aceleaşi proprietăţi în tot volumul ($\lambda$ = const.). În plus, considerăm că peretele nu conţine surse interne de căldură şi că regimul termic este staţionar.

Fluxul de căldură transmis prin perete şi funcţia de variaţie a temperaturii se pot determina prin integrarea legii lui Fourier şi a ecuaţiei lui Laplace scrise în coordonate cilindrice pentru acest caz particular. Conform legii lui Fourier, fluxul de căldură transmis printr-un strat cilindric de rază *r* şi grosime *dr*, delimitat de două suprafeţe izoterme, este:

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dt}{dr} = -\lambda \cdot 2\pi \cdot r \cdot l \cdot \frac{dt}{dr}$$

Prin integrare, se obţine:

$$t = -\frac{\dot{Q}}{2\pi \cdot \lambda \cdot l} \cdot \ln r + C \tag{8.23}$$

Constanta de integrare *C* se determină din condiţiile de contur. La raza $r = r_1$ (pe suprafaţa interioară a peretelui) temperatura este $t = t_1$ şi în acest caz:

$$t_1 = \frac{\dot{Q}}{2\pi \cdot \lambda \cdot l} \cdot \ln r_1 + C \tag{8.24}$$

La raza $r = r_2$ (pe suprafața interioară a peretelui) temperatura este $t = t_2$, deci:

$$t_2 = \frac{\dot{Q}}{2\pi \cdot \lambda \cdot l} \cdot \ln r_2 + C \tag{8.25}$$

Eliminând constanta de integrare $C$ din ecuațiile 8.24 şi 8.25 se obține fluxul total de căldură transmis prin conducție prin peretele cilindric considerat:

$$\dot{Q} = \frac{2\pi \cdot \lambda \cdot 1 \cdot \left(t_1 - t_2\right)}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \tag{8.26}$$

Deoarece la acelaşi flux de căldură transmis prin suprafața exterioară şi interioară, ariile suprafețelor sunt diferite, densitatea fluxului de căldură este diferită la cele două raze:

$$\dot{q}_1 = \frac{\dot{Q}}{2\pi \cdot r_1 \cdot l} = \frac{t_1 - t_2}{\frac{r_1}{\lambda} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} \tag{8.27}$$

$$\dot{q}_2 = \frac{\dot{Q}}{2\pi \cdot r_2 \cdot l} = \frac{t_1 - t_2}{\frac{r_2}{\lambda} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} \tag{8.28}$$

Evident $\dot{q}_1 > \dot{q}_2$. Din acest motiv, pentru conducția prin pereți cilindrici se introduce noțiunea de *densitate liniară de flux de căldură* ($\dot{q}_l$ [W/m]):

$$\dot{q}_l = \frac{\dot{Q}}{l} = \frac{2\pi \cdot \lambda}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \cdot \left(t_1 - t_2\right) = \frac{\pi \cdot \left(t_1 - t_2\right)}{\frac{1}{2\lambda} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{\pi \cdot \left(t_1 - t_2\right)}{R_{ech}} \tag{8.29}$$

unde: $R_{ech}$ [m·K/W] - rezistența la conducție termică pe metru liniar de perete cilindric.

Temperatura curentă $t$ în perete, la raza curentă, $r$ este:

$$t = t_1 - \left(t_1 - t_2\right) \cdot \frac{\ln \frac{r}{r_1}}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \tag{8.30}$$

În concluzie, variația temperaturii în peretele cilindric cu $\lambda$ constant este logaritmică. Dacă $\lambda$ nu este constant cu temperatura (aceasta se întâmplă la variații mari ale temperaturii în perete), trebuie adoptată o lege de variație liniară a coeficientului de conducție, care conduce la modificarea expresiilor fluxului de căldură şi a temperaturii curente în perete:

$$\dot{q}_l = \frac{\pi \cdot \left(t_1 - t_2\right)}{\frac{1}{2\lambda_0 \cdot \left[1 + \frac{b}{2} \cdot \left(t_1 + t_2\right)\right]} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{\pi \cdot \left(t_1 - t_2\right)}{\frac{1}{2\lambda_m\big|_{t_1}^{t_2}} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} \tag{8.31}$$

şi respectiv:

$$t = \frac{1}{b} \cdot \left[ \sqrt{1 + 2b\left( \frac{b}{2} \cdot t_1^2 + t_1 - \frac{\dot{q}_l}{2\pi \cdot \lambda_0} \cdot \ln \frac{r}{r_1} \right)} - 1 \right] \tag{8.32}$$

În unele cazuri, de exemplu conducte izolate, pereții cilindrici sunt neomogeni, fiind formați din cel puțin trei straturi diferite (conducta de oțel, izolația termică şi protecția mecanică), ale căror proprietăți termodinamice sunt diferite.

Considerăm un perete cilindric vertical de lungime infinită compus din trei straturi diferite, cu contact termic perfect între ele. Razele, coeficienții de conducție termică şi temperaturile straturilor sunt indicate în figura 8.4.

În regim termic staționar, densitatea liniară a fluxului de căldură ($\dot{q}_l$) este constantă în toate cele trei straturi, astfel încât se poate scrie:

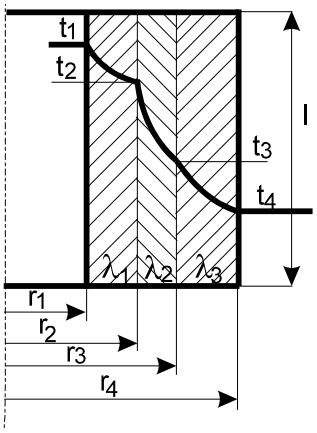



**Figura 8.4: Conducția prin pereții cilindrici neomogeni**

$$\dot{q}_l = \frac{\pi \cdot (t_1 - t_2)}{\frac{1}{2\lambda_1} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{\pi \cdot (t_2 - t_3)}{\frac{1}{2\lambda_2} \cdot \ln \frac{r_3}{r_2}} = \frac{\pi \cdot (t_3 - t_4)}{\frac{1}{2\lambda_3} \cdot \ln \frac{r_4}{r_3}} \tag{8.33}$$

Rezultă de aici următoarele diferențe de temperatură:

$$t_1 - t_2 = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_1} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_1} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1}$$

$$t_2 - t_3 = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln \frac{r_3}{r_2} = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln \frac{d_3}{d_2}$$

$$t_3 - t_4 = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_3} \cdot \ln \frac{r_4}{r_5} = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_3} \cdot \ln \frac{d_4}{d_3}$$

Adunând cele trei relații anterioare şi rearanjând termenii, rezultă densitatea liniară a fluxului de căldură:

$$\dot{q}_l = \frac{\pi \cdot (t_1 - t_4)}{\frac{1}{2\lambda_1} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{2\lambda_2} \cdot \ln \frac{d_3}{d_2} + \frac{1}{2\lambda_3} \cdot \ln \frac{d_4}{d_3}} \tag{8.34}$$

Pentru *n* straturi din materiale diferite, densitatea liniară a fluxului de căldură este:

$$\dot{q}_l = \frac{\pi \cdot (t_1 - t_{n+1})}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2\lambda_i} \cdot \ln \frac{d_{i+1}}{d_i}} = \frac{\pi \cdot (t_1 - t_{n+1})}{R_{ech}} \tag{8.35}$$

Temperaturile suprafețelor de contact între straturile diferite sunt:

$$t_2 = t_1 - \frac{\dot{q}_1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_1} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} \tag{8.36}$$

$$t_3 = t_4 + \frac{\dot{q}_1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_3} \cdot \ln \frac{d_4}{d_3} \tag{8.37}$$

Funcția de variație a temperaturii în fiecare strat este de asemenea logaritmică, de forma relației 8.30.

### 8.2.5 Trecerea căldurii prin pereți cilindrici

Un perete omogen sau neomogen separă de obicei două fluide cu temperaturi diferite $t_{f1}$ şi $t_{f2}$. Căldura se transmite de la un fluid la altul prin intermediul peretelui. Dacă în perete căldura se transmite prin conducție, de la primul fluid la perete şi de la perete la al doilea fluid căldura se transmite prin convecție şi radiație. Acest proces complex de transmitere a căldurii se numeşte *trecere de căldură*.

Fluxul de căldură transmis prin convecție şi radiație de la fluidul cald cu temperatura $t_{f1}$ la peretele cu temperatura $t_1$, se poate exprima sub forma:

$$\dot{Q} = \alpha_1 \cdot A_1 \cdot \left(t_{f1} - t_1\right) \tag{8.38}$$

unde: $\alpha_1 = \alpha_{1c} + \alpha_{1r}$ [W/m·K] - coeficient de transmitere a căldurii de la fluid la perete;

$\alpha_{1c}$ - coeficientul de convecție (definit în capitolul 8.3);

$\alpha_{1r}$ - coeficientul echivalent de transmitere a căldurii prin radiație.

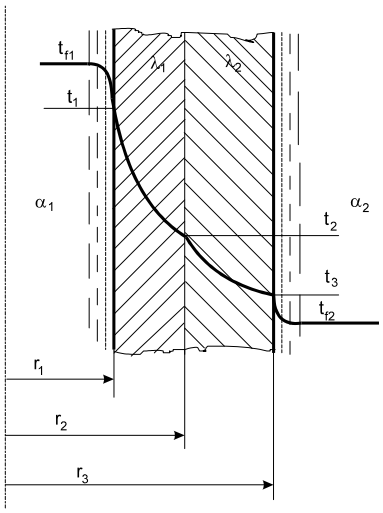



**Figura 8.5: Trecerea căldurii prin pereții cilindrici**

Acelaşi flux de căldură va fi transmis prin conducție prin perete, conform relațiilor stabilite anterior, iar de la perete la fluidul mai rece, conform relației (similare relației 8.38):

$$\dot{Q} = \alpha_2 \cdot A_2 \cdot \left(t_2 - t_{f2}\right) \tag{8.39}$$

unde: $\alpha_2 = \alpha_{2c} + \alpha_{2r}$

În figura 8.5 este reprezentat un perete cilindric neomogen, format din două straturi cu conductivități termice diferite ($\lambda_1 \neq \lambda_2$), care separă două fluide cu temperaturile $t_{f1} > t_{f2}$. În regim staționar, densitatea liniară a fluxului de căldură transmis de la fluidul cu temperatura $t_{f1}$ la perete este constantă şi egală cu cea a fluxului de căldură transmis prin conducție prin straturile peretelui şi cu cea a fluxului de căldură transmis de la perete la fluidul cu temperatura $t_{f2}$. Pe baza relațiilor prezentate anterior, densitatea liniară a fluxului de căldură este:

$$\dot{q}_l = 2\pi \cdot r_1 \cdot \alpha_1 \cdot \left(t_{f1} - t_1\right) = \frac{\pi \cdot \left(t_1 - t_2\right)}{\frac{1}{2\lambda_1} \cdot \ln\frac{r_2}{r_1}} = \frac{\pi \cdot \left(t_2 - t_3\right)}{\frac{1}{2\lambda_2} \cdot \ln\frac{r_3}{r_2}} = 2\pi \cdot r_3 \cdot \alpha_2 \cdot \left(t_3 - t_{f2}\right) \tag{8.40}$$

Diferențele de temperatură sunt:

$$t_{f1} - t_1 = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\alpha_1 \cdot r_1}$$

$$t_1 - t_2 = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_1} \cdot \ln\frac{r_2}{r_1}$$

$$t_2 - t_3 = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln\frac{r_3}{r_4}$$

$$t_3 - t_{f2} = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\alpha_2 \cdot r_3}$$

Prin adunarea acestor relații se obține:

$$t_{f1} - t_{f2} = \frac{\dot{q}_l}{2\pi} \cdot \left( \frac{1}{\alpha_1 \cdot r_1} + \frac{1}{\lambda_1} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln \frac{r_3}{r_2} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot r_3} \right) \tag{8.41}$$

sau:
$$\dot{q}_l = \frac{\pi \cdot \left( t_{f1} - t_{f2} \right)}{\frac{1}{\alpha_1 \cdot d_1} + \frac{1}{2\lambda_1} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{2\lambda_2} \cdot \ln \frac{d_3}{d_2} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot d_3}} \tag{8.42}$$

Pe de altă parte, densitatea liniară a fluxului de căldură $\dot{q}_l$ se poate scrie:

$$\dot{q}_l = K_l \cdot \pi \cdot \left( t_{f1} - t_{f2} \right) \tag{8.43}$$

Din această relație rezultă coeficientul liniar global de trecere de căldură ($K_l$):

$$K_l = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 \cdot d_1} + \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2\lambda_i} \cdot \ln \frac{d_{i+1}}{d_i} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot d_{n+1}}} \tag{8.44}$$

Temperaturile curente în interiorul peretelui se calculează la fel ca în cazul transmiterii căldurii prin conducție.

## *8.3 Convecția termică*

Prin *convecție termică* se înțelege transmiterea căldurii între un fluid în mişcare şi un perete care delimitează mişcarea fluidului. Pentru producerea schimbului de căldură este necesară existența unei diferențe finite de temperatură între fluidul în mişcare şi perete. În continuare se va nota cu $t_f$ - temperatura fluidului şi cu $t_p$ - temperatura peretelui.

Când mişcarea fluidului se produce liber, ca urmare a diferențelor de densitate datorate diferenței de temperatură din masa fluidului, procesul se numeşte *convecție liberă*, iar când mişcarea fluidului se produce forțat, datorită diferențelor de presiune create în mod artificial, procesul se numeşte *convecție forțată*. La convecția liberă, curentul predominant de fluid se produce pe direcția verticală, pe când la convecția forțată poate avea orice direcție.

Indiferent de natura mişcării fluidului, se deosebesc două regimuri hidrodinamice de curgere: laminar şi turbulent. La curgerea laminară, spre deosebire de cea turbulentă, viteza de curgere nu are componente perpendiculare pe direcția de curgere.

Indiferent de caracterul curgerii şi de natura mişcării fluidului, datorită forțelor de atracție moleculară, la perete se formează un strat aderent de fluid, care se numeşte *strat limită laminar*. În acest strat limită, curgerea este întotdeauna laminară, iar viteza variază liniar, de la zero la perete până la o viteză oarecare. Prin stratul limită laminar transmiterea căldurii se realizează numai prin conducție în fluid.

O importanță deosebită în convecția termică o are coeficientul de conducție termică al fluidului $\lambda_f$ şi grosimea stratului limită laminar $\delta$. Grosimea stratului limită laminar depinde de proprietățile fizice ale fluidului, deci de natura fluidului, dar în măsură mult mai mare depinde de caracterul curgerii. La curgerea turbulentă, schimbul de căldură între fluid şi perete este mult mai intens decât la curgerea laminară.

Pentru calculul căldurii schimbate prin convecție între un perete cu aria $A$, având temperatura $t_p$ şi un fluid cu temperatura $t_f$, neinfluențată de temperatura peretelui, în timpul $\tau$, se utilizează *legea lui Newton*:

$$Q = \alpha \cdot A \cdot \left( t_p - t_f \right) \cdot \tau \tag{8.45}$$

unde: $\alpha$ [W/m$^2$·K] - *coeficient de transmitere a căldurii prin convecție* (*coeficient de convecție*)

Această formulă este foarte simplă ca formă. În realitate însă, coeficientul de convecție $\alpha$ este o funcție complicată şi dificil de determinat, depinzând de multe mărimi fizice: viteză, densitate, temperatură, presiune, capacitate calorică specifică, viscozitate, coeficientul de conducție termică. Toate aceste mărimi variază în lungul curentului datorită schimbului finit de căldură, care duce în special la modificarea temperaturii, atât în fluid cât şi în stratul limită. În cazul unui regim nestaționar de schimb de căldură aceste mărimi variază şi cu timpul. Pentru determinarea coeficientului de convecție se face apel la ecuațiile diferențiale care modelează fenomenul de convecție termică.

Transmiterea căldurii prin convecție depinde de mişcarea fluidului, de modul cum se transmite căldura prin conducție prin straturile de fluid şi de condițiile de contur. Fluidele reale sunt fluide vâscoase, deci pentru descrierea mişcării lor, pe lângă ecuațiile de continuitate, se folosesc şi ecuațiile Navier-Stockes. Conductivitatea prin straturile de fluid este descrisă de ecuația lui Fourier generalizată pentru fluide în mişcare. Ecuația de contur ia în considerare modul în care se produce transferul de căldură între fluid şi perete prin stratul limită.

**Ecuația de continuitate** se exprimă astfel:

$$\rho\left(\frac{\partial w_x}{\partial x}+\frac{\partial w_y}{\partial y}+\frac{\partial w_z}{\partial z}\right)+w_x\cdot\frac{\partial \rho}{\partial x}+w_y\cdot\frac{\partial \rho}{\partial y}+w_z\cdot\frac{\partial \rho}{\partial z}=-\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \tag{8.46}$$

Termenii de forma $\left(w_x\cdot\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)$ reprezintă, evident, modificarea densității fluidului pe drumul $\left(dx=w_x\cdot d\tau\right)$, provocată de fenomenul de convecție, pe când termenul $\left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau}\right)$ reprezintă modificarea locală a densității. Modificarea în timp sau în spațiu a densității fluidului se poate produce ca urmare a modificării presiunii sau temperaturii. Suma celor două modificări ale densității reprezintă variația totală a densității, numită şi *diferențiala substanțială* a densității, care se scrie sub forma:

$$\frac{D\rho}{d\tau}=\frac{\partial \rho}{\partial \tau}+w_x\cdot\frac{\partial \rho}{\partial x}+w_y\cdot\frac{\partial \rho}{\partial y}+w_z\cdot\frac{\partial \rho}{\partial z} \tag{8.47}$$

Cu această notație, ecuația de continuitate pentru fluide compresibile devine:

$$\frac{D\rho}{d\tau}=-\rho\left(\frac{\partial w_x}{\partial x}+\frac{\partial w_y}{\partial y}+\frac{\partial w_z}{\partial z}\right) \tag{8.48}$$

sau:
$$\frac{D\rho}{d\tau}=-\rho\cdot div\, w \tag{8.49}$$

**Ecuația de mişcare** a fluidelor vâscoase este:

$$\frac{Dw}{d\tau}=-\frac{1}{\rho}\cdot grad\, p+\nu\cdot\nabla^2 w+g\cdot\beta\cdot\Delta t \tag{8.50}$$

unde: $\beta=\frac{1}{v}\cdot\frac{dv}{dt}$ [K$^{-1}$] - coeficientul de dilatare volumică.

Pentru un fluid compresibil, în partea dreaptă a relației mai apare un termen de frecare, datorită mişcărilor suplimentare, condiționate de deformarea elementului de masă din cauza modificării densității. Cu acest termen ecuația de mişcare devine:

$$\frac{Dw}{d\tau} = \frac{\partial w}{\partial \tau} + w \cdot grad\, w = -\frac{1}{\rho} \cdot grad\, p + \nu \cdot \left( v^2 \cdot w + \frac{1}{3} \cdot grad\, div w \right) + g \cdot \beta \cdot \Delta t \qquad (8.51)$$

unde: $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ [m$^2$/s] - viscozitatea cinematică a fluidului.

**Ecuația conducției termice** pentru fluide în mişcare pune în evidență modul de transmitere a căldurii prin conducție în fluidul aflat în mişcare. Într-un mediu staționar, ecuația conducției termice în lipsa surselor interne de căldură, rezultă astfel:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) = a \cdot \nabla^2 t \qquad (8.52)$$

În cazul unui fluid în mişcare, temperatura nu depinde numai de timp, cum s-a scris în ecuația lui Fourier, ci şi de spațiu. Din această cauză Kirchhoff a completat ecuația lui Fourier, introducând variația substanțială de temperatură. În cazul fluidelor în mişcare, se poate scrie:

$$\frac{Dt}{d\tau} = \frac{\partial t}{\partial \tau} + w_x \cdot \frac{\partial t}{\partial x} + w_y \cdot \frac{\partial t}{\partial y} + w_z \cdot \frac{\partial t}{\partial z} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \qquad (8.53)$$

sau: $$\frac{\partial t}{\partial \tau} + w \cdot grad\, t = a \cdot \nabla^2 t \qquad (8.54)$$

sau: $$\frac{\mathrm{Dt}}{\mathrm{d}\tau} = \mathrm{a} \cdot \nabla^2 \mathrm{t} \qquad (8.55)$$

Pentru diferențe mari de presiune şi pentru viteze mari, Rayleigh a completat această ecuație cu un termen care reprezintă variația substanțială de presiune ($Dp/d\tau$) şi cu un termen prin care se ia în considerare lucrul mecanic de frecare $W_f$ cauzat de viscozitatea fluidului.

Ecuația lui Rayleigh, ținând cont şi de sursele interne de căldură, este:

$$\frac{Dt}{d\tau} = \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{Dp}{d\tau} + \nabla^2 t + \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot W_f + \frac{\dot{q}_v}{\rho \cdot c_p} \qquad (8.56)$$

sau: $$\frac{\partial t}{\partial \tau} + W \cdot grad\, t = \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial \tau} + w \cdot grad\ p \right) + a \cdot \nabla^2 t + \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot W_f + \frac{\dot{q}_v}{\rho \cdot c_p} \qquad (8.57)$$

În regim staționar dispar derivatele de forma $\partial/\partial\tau$, iar dacă vitezele sunt moderate se pot neglija şi variațiile de presiune şi lucrul mecanic de frecare, rezultând următoarea ecuație:

$$W \cdot grad\, t = a \cdot \nabla^2 t \qquad (8.58)$$

**Ecuația de contur** ia în considerare modul în care se transmite căldura de la perete la fluidul în mişcare prin stratul limită laminar, considerat ca fiind egal cu stratul limită termic. Prin acest strat, definit ca un strat de fluid aderent la perete, căldura se transmite numai prin conducție. În regim staționar, se poate scrie egalitatea dintre căldura transmisă prin conducție prin stratul limită şi căldura transmisă fluidului în mişcare:

$$Q = \alpha \cdot A \cdot \left(t_p - t_f\right) \cdot \tau = -\lambda \cdot A \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial n}\right)_p \cdot \tau \tag{8.59}$$

sau: $$\dot{q} = \alpha \cdot \left(t_p - t_f\right) = -\lambda \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial n}\right)_p \tag{8.60}$$

unde: $\alpha$ [W/m$^2$·K] - coeficientul de convecție;
$\lambda$ [W/m·K] - coeficientul de conducție termică a fluidului;
$-\left(\frac{\partial t}{\partial n}\right)_p$ [K/m] - gradientul de temperatură în fluid la perete.

Spre deosebire de ecuația lui Biôt, în această ecuație intervin mărimile fluidului, nu ale materialului peretelui.

### 8.3.1 Teoria similitudinii

Stabilirea ecuațiilor diferențiale care descriu un fenomen fizic este în general posibilă, chiar în cazul fenomenelor foarte complexe. În unele situații particulare se pot accepta ipoteze simplificatoare care permit integrarea aproximativă prin metode numerice sau foarte rar chiar integrarea analitică exactă. Rezolvarea analitică însă, a acestor ecuații este în majoritatea cazurilor imposibilă. Din această cauză, pentru stabilirea unor relații cantitative între mărimile care caracterizează fenomenul trebuie să se facă apel la cercetarea experimentală. Există însă fenomene fizice care nu pot fi studiate pe această cale, în mărime naturală, din cauza dimensiunilor prea mari ale instalației în care se produce fenomenul respectiv.

În practică se utilizează foarte des relații de calcul stabilite experimental prin studierea unui model la dimensiuni de laborator care este similar cu un grup sau cu o clasă de fenomene întâlnite în practică. Pentru ca modelul să fie similar cu fenomenele reale, el trebuie să îndeplinească condițiile de similitudine (asemănare) geometrică (proporționalitatea lungimilor şi egalitatea unghiurilor) şi în plus similitudinea tuturor celorlalte mărimi care caracterizează procesul. Mărimile care caracterizează un proces sunt mărimi fundamentale: lungime, masă timp, temperatură, etc. (cele care definesc sistemul de unități de măsură) şi mărimi derivate obținute din cele fundamentale (de exemplu viteza = spațiu / timp).

La construirea unui model, scara de realizare a mărimilor fundamentale se poate alege pentru fiecare mărime în parte. Pentru mărimile fundamentale, de exemplu lungime, se poate scrie:

$$c_l = \frac{l'_1}{l_1} = \frac{l'^{'}_2}{l^{'}_2} = ... = \frac{l'_n}{l_n} = ... \tag{8.63}$$

unde: $c_l$ - factorul de scară al dimensiunii liniare
$l'$ - dimensiunile liniare de la model
$l$ - dimensiunile liniare de la original

Pentru mărimile derivate, factorii de scară nu pot fi aleşi arbitrar, ei rezultând din factorii de scară ai mărimilor fundamentale, pe baza relațiilor de definiție ale mărimilor respective. De exemplu factorul de scară pentru viteze este:

$$c_w = \frac{w'}{w} = \frac{\frac{l'}{\tau'}}{\frac{l}{\tau}} = \frac{l'}{l} \cdot \frac{\tau}{\tau'} = \frac{\frac{l'}{l}}{\frac{\tau'}{\tau}} = \frac{c_l}{c_\tau} \tag{8.64}$$

unde: $c_l$ - factorul de scară pentru lungime;
$c_\tau$ - factorul de scară pentru timp;
$c_w$ - factorul de scară pentru viteză.

Din relația 8.64, prin regrupare, se poate determina o relație de egalitate între mărimile de la original şi cele de la model:

$$\frac{w'}{w} = \frac{\frac{l'}{\tau'}}{\frac{l}{\tau}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{w' \cdot \tau'}{l'} = \frac{w \cdot \tau}{l} \tag{8.65}$$

Se observă că, dacă se cunosc mărimile ce caracterizează un fenomen şi ecuațiile care îl modelează, chiar şi în formă diferențială, se pot obține mărimi adimensionale care caracterizează atât fenomenul respectiv, cât şi modelul. Dacă o astfel de mărime are aceeaşi valoare pentru model şi fenomenul real, atunci întotdeauna acestea sunt asemenea. Astfel de mărimi se numesc *invarianți* sau *criterii de similitudine* şi prin definiție sunt adimensionale.

Teoria dezvoltată pentru modelarea fenomenelor fizice, numită *teoria similitudinii*, are la bază trei teoreme:

**Teorema 1:** Pentru două sisteme fizice asemenea se pot deduce invarianți sau criterii de similitudine care au aceeaşi valoare la ambele sisteme.

**Teorema 2:** (Teorema π sau Teorema Buckingham) Soluția integrală a ecuațiilor diferențiale poate fi reprezentată ca o funcție de invarianții care caracterizează fenomenul.

**Teorema 3:** (Teorema lui Chirpicev şi Guhman) Condiția necesară şi suficientă pentru ca două fenomene fizice să fie asemenea constă în asemănarea condițiilor de unicitate în care se desfăşoară fenomenul şi în identificarea invarianților deduşi din condițiile de unicitate la cele două fenomene.

Pentru orice fenomen fizic de pot stabili un număr mai mare sau mai mic de criterii de similitudine, în funcție de numărul de mărimi fizice care îl caracterizează. O ecuație determinată experimental, pe model, între invarianții care caracterizează fenomenul, se numeşte *ecuație criterială* şi este valabilă pentru toate fenomenele reale similare cu modelul.

### 8.3.2 Criterii de similitudine utilizate în transmiterea căldurii

**Conducția în regim staționar**

Ecuația diferențială care descrie fenomenul de conducție termică este ecuația lui Fourier. Fără surse interne de căldură, ecuația pentru fenomenul original devine:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \right) \tag{8.66}$$

Ecuația de contur este ecuația lui Biôt:

$$\alpha \cdot \Delta t = -\lambda \cdot \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_{x' \to 0} \tag{8.67}$$

În cazul modelului, ecuațiile devin:

$$\frac{\partial t'}{\partial \tau'} = a' \cdot \left( \frac{\partial^2 t'}{\partial x'^2} \right) \tag{8.68}$$

$$\alpha' \cdot \Delta t' = -\lambda' \cdot \left( \frac{\partial t'}{\partial x'} \right)_{x' \to 0} \tag{8.69}$$

Factorii de scară pentru mărimile care intervin în aceste relații sunt:

$$c_t = \frac{t'}{t};\ c_\tau = \frac{\tau'}{\tau};\ c_a = \frac{a'}{a};\ c_\alpha = \frac{\alpha'}{\alpha};\ c_\lambda = \frac{\lambda'}{\lambda};$$
$$c_z = c_y = c_x = c_l = \frac{l'}{l} \tag{8.70}$$

Din condiția ca ecuația lui Fourier pentru model să fie identică cu cea pentru original rezultă criteriile de similitudine Fourier (Fo) şi Biôt (Bi):

$$\frac{a \cdot \tau}{l^2} = \frac{a' \cdot \tau'}{l'^2} = const. = Fo \tag{8.71}$$

$$\frac{\alpha \cdot l}{\tau} = \frac{\alpha' \cdot l'}{\tau'} = const. = Bi \tag{8.72}$$

Acestea, împreună cu un invariant de natură geometrică ($x/x_0$) - pentru precizarea poziției în corp - formează ecuația criterială pentru conducția termică, în cazul în care temperatura mediului ambiant este nulă:

$$\frac{t}{t_0} = \Phi\left(Fo, Bi, \frac{x}{x_0}\right) \tag{8.73}$$

unde: $x_0$ - mărime geometrică determinantă;
$t_0$ - temperatura inițială în punctul respectiv.

**Convecția termică**

Fenomenul de convecție depinde şi de *condițiile de contur*:

- condițiile geometrice - caracterizează forma şi dimensiunile corpului ce limitează fluidul considerat;
- condițiile fizice - caracterizează proprietățile fizice ale mediului;
- condițiile de margine (sau la limită) - țin seama de modul transferului de căldură la suprafețele marginale ale corpului;
- condițiile de timp - caracterizează transferul de căldură în timp.

Pentru a stabili criteriile de similitudine şi ecuațiile criteriale pentru convecția termică se consideră cazul cel mai complet şi anume cazul în care apare atât curgere forțată, cât şi liberă (acesta apare la curgerea prin țevi verticale). Se consideră două tuburi verticale, asemenea geometric, prin care circulă două fluide cu proprietăți fizice diferite.

În urma unui calcul analog cu cel din cazul precedent, se determină criteriile de similitudine:

- criteriul de similitudine Euler:

$$\frac{p_1}{\rho_1 \cdot w_1^2} = \frac{p_2}{\rho_2 \cdot w_2^2} = const. = Eu \tag{8.74}$$

- criteriul de similitudine Reynolds (determinant în convecția forțată):

$$\frac{w_1 \cdot l_1}{\nu_1} = \frac{w_2 \cdot l_2}{\nu_2} = const. = \mathrm{Re} \tag{8.75}$$

- criteriul de similitudine Grasshoff (determinant în convecția liberă):

$$\frac{g_1 \cdot \beta_1 \cdot \Delta t_1 \cdot l_1^3}{\nu_1^2} = \frac{g_2 \cdot \beta_2 \cdot \Delta t_2 \cdot l_2^3}{\nu_2^2} = const. = Gr \tag{8.76}$$

- criteriul de similitudine Peclet:

$$\frac{w_1 \cdot l_1}{a_1} = \frac{w_2 \cdot l_2}{a_2} = const. = Pe \tag{8.77}$$

- criteriul de similitudine Nusselt:

$$\frac{\alpha_1 \cdot l_1}{\lambda_1} = \frac{\alpha_2 \cdot l_2}{\lambda_2} = const. = Nu \tag{8.78}$$

Deoarece în majoritatea cazurilor practice fluidele pot fi considerate incompresibile, din cauza vitezelor de curgere destul de mici, în ele nu se produc variaţii sensibile de presiune şi densitate. Ca urmare, în cazul considerat, criteriul de similitudine Euler (Eu) nu joacă un rol deosebit în transmiterea căldurii şi, deci, nu va intra în ecuaţiile de invarianţi.

Pe lângă invarianţii prezentaţi până acum, se pot folosi şi alţii, proveniţi din combinarea acestora. Foarte frecvent se foloseşte criteriul de similitudine Prandtl, care are avantajul că nu conţine decât proprietăţile fizice ale fluidelor:

$$\mathrm{Pr} = \frac{Pe}{\mathrm{Re}} = \frac{w \cdot l \cdot \nu}{a \cdot w \cdot l} = \frac{\nu}{a} \tag{8.79}$$

Un alt criteriu de similitudine mult folosit este Stanton (St), definit astfel:

$$St = \frac{Nu}{\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}} = \frac{\alpha \cdot l \cdot \nu \cdot a}{\lambda \cdot w \cdot l \cdot \nu} = \frac{\alpha \cdot a}{\lambda \cdot w} = \frac{\alpha \cdot \lambda}{\rho \cdot c \cdot \lambda \cdot w} = \frac{\alpha}{\rho \cdot c \cdot w} \tag{8.80}$$

În cercetările experimentale de transmitere a căldurii prin convecţie, se urmăreşte determinarea coeficientului de convecţie care intră numai în expresiile criteriilor de similitudine Nusselt sau Stanton.

O ecuaţie criterială care ţine cont atât de curgerea forţată, cât şi de cea liberă este de forma:

$$Nu = f\left(Fo, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr}, Gr\right) \tag{8.81}$$

sau: $$Nu = f\left(Fo, \mathrm{Re}, Pe, Gr\right) \tag{8.82}$$

sau: $$St = f\left(Fo, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr}, Gr\right) \tag{8.83}$$

sau: $$St = f\left(Fo, \mathrm{Re}, Pe, Gr\right) \tag{8.84}$$

În regim termic staţionar, criteriul de similitudine Fo nu are nici o importanţă, deci va dispărea din ecuaţiile criteriale. La curgerea turbulentă forţată se poate neglija influenţa mişcării libere. În acest caz, criteriul de similitudine Gr dispare din ecuaţiile criteriale. Pentru acest caz, în regim termic staţionar, ecuaţia criterială va fi de forma:

$$Nu = f\left(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}\right) \quad sau \quad Nu = f\left(\mathrm{Re}, Pe\right) \quad sau \tag{8.85}$$

$$St = f\left(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}\right) \quad sau \quad St = f\left(\mathrm{Re}, Pe\right) \tag{8.86}$$

Metoda similitudinii poate fi extinsă şi la corpuri care nu respectă asemănarea geometrică, dacă sunt corpuri de acelaşi fel (ţevi având raporturi diferite între lungimi şi diametre). În acest caz, în ecuaţiile criteriale trebuie să apară rapoartele *l*/*d*. Trebuie însă precizat cu mare acurateţe domeniul de valabilitate al acestor relaţii, deci care sunt valorile limită ale criteriilor de similitudine care intervin în relaţie, între care relaţia se poate folosi.

Expresiile matematice ale ecuațiilor criteriale se determină experimental. Pentru convecția liberă cu pereți plani sau cilindrici, verticali sau orizontali, se utilizează cel mai des ecuația lui Miheev:

$$Nu = C \cdot (Gr \cdot \mathrm{Pr})_m^n \tag{8.87}$$

Gr şi Pr se calculează pentru temperatura medie în stratul limită termic, $t_m=(t_p+t_f)/2$, iar constantele *C* şi *n* sunt date în tabele (tabelul 8.1) în funcție de regimul dinamic al curgerii libere a fluidului în apropierea peretelui, care este caracterizat de valoarea produsului Gr·Pr.

**Tabelul 8.1: Constantele C şi n pentru ecuația lui Miheev**

| *Gr · Pr* | regim | *C* | *n* |
|---|---|---|---|
| $1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{2}$ | laminar | 1,18 | 1/8 |
| $5 \cdot 10^{2} \div 2 \cdot 10^{7}$ | tranzitoriu | 0,54 | 1/4 |
| $2 \cdot 10^{7} \div 1 \cdot 10^{13}$ | turbulent | 0,135 | 1/3 |

## *8.4 Radiația termică*

Spre deosebire de conducție şi convecție, care au loc prin intermediul unui suport material, radiația termică emisă de un corp şi receptată de un alt corp este independentă de temperatura mediului prin care se transmite şi nu necesită un suport material.

Radiația termică este acea parte a radiației electromagnetice care produce efecte termice semnificative în corpurile cu care ajunge în contact. Radiația termică reprezintă un domeniu relativ îngust din spectrul total al radiației electromagnetice şi anume spectrul vizibil cu lungimi de undă de 0,36÷0,78 μm şi spectrul infraroşu cu lungimi de undă de 0,78÷360 μm.

Fiecare corp emite continuu radiație electromagnetică la orice temperatură. Din fluxul total de căldură $\dot{Q}$ care ajunge prin radiație pe suprafața unui corp, o parte $\dot{Q}_A$ este absorbită, o parte $\dot{Q}_R$ este reflectată, iar restul $\dot{Q}_T$ trece prin corp fără a produce efecte termice. Este atunci evidentă următoarea relație, cunoscută şi sub numele de *prima lege a lui Kirchhoff pentru radiația termică*:

$$A + R + T = 1 \tag{8.88}$$

unde: $A = \dfrac{\dot{Q}_A}{\dot{Q}}$ - *factor de absorbție*;

$R = \dfrac{\dot{Q}_R}{\dot{Q}}$ - *factor de reflecție*;

$T = \dfrac{\dot{Q}_T}{\dot{Q}}$ - *factor de transparență*.

Se pot imagina următoarele cazuri limită în ceea ce priveşte comportarea corpurilor față de radiații termice:

- dacă $A = 1$, deci $T = 0$ şi $R = 0$, atunci întreaga cantitate de radiație incidentă este absorbită de corp, producând încălzirea acestuia şi corpul se numeşte *corp negru*;
- dacă $T = 1$, deci $A = 0$ şi $R = 0$, atunci întreaga cantitate de radiație incidentă trece prin corp fără a produce efecte termice şi corpul se numeşte *corp transparent*;
- dacă $R = 1$, deci $T = 0$ şi $A = 0$, atunci întreaga cantitate de radiație incidentă este reflectată de corp şi corpul se numeşte *corp alb* dacă reflexia este difuză şi *corp lucios* dacă unghiul de reflexie egal cu cel de incidență.

În natură nu există corpuri care să corespundă integral nici unuia din cele trei cazuri limită. Valorile *A*, *R*, şi *T* depind de natura corpului, de forma acestuia, de temperatura lui şi de lungimea de undă a radiaţiilor incidente. Majoritatea corpurilor se comportă selectiv faţă de radiaţiile termice, adică radiaţiile cu o anumită lungime de undă sunt absorbite total sau parţial, iar pentru alte lungimi de undă corpul este transparent, parţial transparent sau reflectant.

*Corpurile colorate* sau *selective* reflectă radiaţia termică cu o anumită lungime de undă. În sens mai larg, prin ”culoare” se înţelege lungimea de undă a radiaţiilor termice pe care le reflectă corpul.

*Corpurile cenuşii* absorb aceeaşi parte din energia fiecărei unde incidente într-un interval de lungimi de undă. Pe un domeniu mare de lungimi de undă nu se poate vorbi de corpuri cenuşii, ci numai de corpuri selective. Există totuşi multe corpuri solide sau lichide a căror comportare este destul de uniformă pe întreg domeniul radiaţiilor termice.

Apa în straturi subţiri este transparentă pentru radiaţiile luminoase, absoarbe aproape în întregime radiaţiile infraroşii, iar în straturi groase absoarbe în întregime radiaţia termică.

### 8.4.1 Legile radiaţiei termice

**Legea lui Planck**

Se pune problema de a determina legătura dintre energia emisă prin radiaţie, temperatura corpului care emite şi lungimea de undă pe care este emisă. Se defineşte *intensitatea de radiaţie* ($I_\lambda$ [W/m$^3$]) ca fiind fluxul de energie emis de unitatea de suprafaţă a corpului pe o anumită lungime de undă $\lambda$ [m]. Corpul care la o anumită temperatură emite pe unitatea de suprafaţă cea mai mare cantitate de energie este corpul negru. Dependenţa intensităţii de radiaţie a corpului negru de temperatură şi lungimea de undă este dată de ***legea lui Planck*** sub forma:

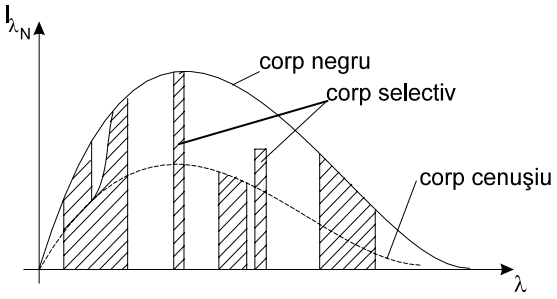



**Figura 8.6: Intensitatea de radiaţie a corpurilor negre, cenuşii şi selective**

$$I_{\lambda_N} = c_1 \cdot \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T}} - 1} \quad [\mathrm{W/m^3}] \qquad (8.89)$$

unde: $c_1 = 3{,}74 \cdot 10^{-16}$ [W·m$^2$];
$c_2 = 1{,}438 \cdot 10^{-2}$ [W·K].

Intensitatea de radiaţie creşte de la zero, la lungimi de undă foarte mici, până la o valoare maximă după care scade lent cu creşterea lungimii de undă, dar nu devine zero nici pentru limita superioară a radiaţiei termice. În figura 8.6 este prezentată legea lui Planck pentru corpul negru, cenuşiu şi selectiv.

**Legea lui Wien**

Reprezentând grafic intensitatea de radiație a corpului negru pentru diferite temperaturi (figura 8.7), se observă că, odată cu creșterea temperaturii, crește valoarea maximă a intensității de radiație şi scade lungimea de undă pentru care intensitatea de radiație are valoare maximă.

***Legea lui Wien*** exprimă legătura dintre temperatura absolută $T$ şi lungimea de undă $\lambda_m$ la care apare maximul intensității de radiație astfel „*Produsul dintre temperatura corpului negru şi lungimea de undă la care intensitatea de radiație are valoare maximă este constant"*, adică:

$$\lambda_m \cdot T = \text{const.} = 2.896 \ \text{[m·K]} \qquad (8.90)$$

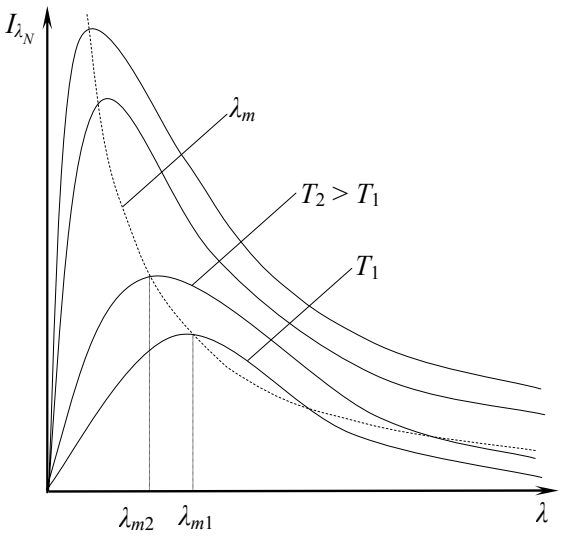



**Figura 8.7: Intensitatea de radiație a corpurilor negre, cenuşii şi selective**

**Legea Stefan - Boltzmann**

Densitatea fluxului de energie elementar emis de unitatea de suprafață a corpului negru pentru o anumită izotermă $T$, pe un interval elementar de lungimi de undă $d\lambda$, este:

$$d\dot{e}_N = I_{\lambda_N} \cdot d\lambda \ \ [\text{W/m}^2] \qquad (8.91)$$

Integrând această relație pe întregul interval posibil de lungimi de undă se obține densitatea fluxului total de energie pe care o poate emite unitatea de suprafață a corpului negru la temperatura $T$, numită şi *puterea de emisie a corpului negru*:

$$\dot{e}_N = \frac{6{,}494 \cdot c_1}{c_2^4} \cdot T^4 = \sigma_N \cdot T^4 \ \ [\text{W}] \qquad (8.92)$$

Această relație reprezintă ***legea Stefan-Boltzmann*** (a fost găsită experimental de către Stefan şi demonstrată teoretic de Boltzmann). Pentru calcule numerice, este mai comod să se scrie legea Stefan-Boltzmann sub forma:

$$\dot{e}_N = C_N \cdot \left( \frac{T}{100} \right)^4 \ \ [\text{W}] \qquad (8.93)$$

unde: $C_N = 5{,}77 \ \ [\text{W/m}^2 \cdot (\text{K}/100)^4]$ - *constanta de radiație a corpului negru*.

Pentru corpurile cenuşii, la aceeaşi temperatură, puterea de emisie $\dot{e}$ este mai mică decât cea a corpului negru $\dot{e}_N$. Se definește *gradul de negreală*, sau *factorul de emisie* ($\varepsilon$), ca raportul dintre puterea de emisie a corpului cenuşiu şi a corpului negru la aceeaşi temperatură.

$$\varepsilon = \frac{\dot{e}}{\dot{e}_N} = \frac{\sigma \cdot T^4}{\sigma_N \cdot T^4} = \frac{C}{C_N} \ \ [-] \qquad (8.94)$$

unde: $C \ \ [\text{W/m}^2 \cdot (\text{K}/100)^4]$ - *constanta de radiație a corpului cenuşiu*.

**Legea lui Lambert**

Legea Stefan-Boltzmann determină puterea de emisie a corpului negru $\dot{e}_N$ [W/m$^2$] pe toate direcțiile semiplanului de deasupra suprafeței radiante. Fluxul elementar de energie $d\dot{E}_N$ [W] radiat de suprafața elementară $dA_1$ [m$^2$] a unui corp negru în întreg semiplanul este:

$$d\dot{E}_N = \dot{E}_N \cdot dA_1 = C_N \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^4 \cdot dA_1 \tag{8.95}$$

Conform ***legii lui Lambert***, fluxul de energie radiat de elementul de suprafață $dA_1$ al unui corp negru pe direcția elementului $dA_2$ văzut sub unghiul $\varphi$, se poate calcula cu relația:

$$d^2(\dot{E}_N)_\varphi = d(\dot{E}_N)_n \cdot d\Omega \cdot \cos\varphi = (\dot{E}_N)_n \cdot dA_1 \cdot d\Omega \cdot \cos\varphi \tag{8.96}$$

unde: $d(\dot{E}_N)_\varphi$ [W] - fluxul de energie după direcția $\varphi$;

$d(\dot{E}_N)_n$ [W] - fluxul de energie după direcția normală la elementul $dA_1$;

$d\Omega$ [rad] - unghiul solid sub care se vede elementul $dA_2$ din centrul elementului $dA_1$.

**Legea a II-a a lui Kirchhoff**

Considerăm doi pereți cu temperaturi diferite $T_1 > T_2$ şi din materiale diferite, având factorii de emisie şi absorbție $\varepsilon_1$, $A_1$ respectiv $\varepsilon_2$, $A_2$. Conform legii Stefan - Boltzmann, densitățile fluxurilor de energie emise de cei doi pereți, unul spre celălalt, sunt:

$$\dot{e}_1 = \varepsilon_1 \cdot C_N \cdot \left(\frac{T_1}{100}\right)^4 = C_1 \cdot \left(\frac{T_1}{100}\right)^4 \tag{8.97}$$

$$\dot{e}_2 = \varepsilon_2 \cdot C_N \cdot \left(\frac{T_2}{100}\right)^4 = C_2 \cdot \left(\frac{T_2}{100}\right)^4 \tag{8.98}$$

Pe suprafața unui perete ajunge atât energia emisă prin radiație de celălalt perete, cât şi partea din emisia proprie reflectată de peretele opus. Se defineşte *luminozitatea unei suprafețe* ca fiind densitatea fluxului de energie care părăseşte suprafața respectivă. Considerând factorul de transparență zero pentru ambii pereți, luminozitățile celor doi pereți sunt:

$$\begin{cases} L_1 = \dot{e}_1 + (1-A_1) \cdot L_2 \\ L_2 = \dot{e}_2 + (1-A_2) \cdot L_1 \end{cases} \tag{8.99}$$

Din relațiile de definiție de mai sus, luminozitatea unui perete este funcție de luminozitatea celuilalt perete. Rezolvând sistemul de două ecuații pentru necunoscutele $L_1$ şi $L_2$ se obține:

$$\begin{cases} L_1 = \dfrac{\dot{e}_1 + \dot{e}_2 \cdot (1-A_1)}{A_1 + A_2 - A_1 A_2} \\ L_2 = \dfrac{\dot{e}_2 + \dot{e}_1 \cdot (1-A_2)}{A_1 + A_2 - A_1 A_2} \end{cases} \tag{8.100}$$

Densitatea fluxului de căldură schimbat prin radiație între cei doi pereți este:

$$\dot{q}_{12} = L_1 - L_2 = \frac{\dot{e}_1 \cdot A_2 - \dot{e}_2 \cdot A_1}{A_1 + A_2 - A_1 \cdot A_2} \tag{8.101}$$

În cazul în care se ajunge la echilibrarea temperaturilor, astfel încât pereții să nu mai schimbe căldură între ei ($\dot{q}_{12} = 0$), înseamnă că:

$$\dot{e}_1 \cdot A_2 = \dot{e}_2 \cdot A_1 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\dot{e}_1}{A_1} = \frac{\dot{e}_2}{A_2}$$

În concluzie, indiferent de natura corpului, inclusiv pentru corpul negru, la o temperatură dată, raportul dintre densitatea fluxului de energie emis şi factorul de absorbție este constant şi se poate scrie în general:

$$\frac{\dot{e}}{A} = \frac{\dot{e}_N}{1} = \dot{e}_N \quad \Rightarrow \quad \frac{\dot{e}}{\dot{e}_N} = \varepsilon = A \tag{8.102}$$

***Legea a II-a a lui Kirchhoff*** se enunță astfel: *„Pentru orice corp netransparent cu o anumită temperatură T factorul de emisie este egal cu factorul de absorbție."*

### 8.4.2 Schimbul de căldură prin radiație între două suprafețe solide

Dacă două corpuri au temperaturi diferite, între ele se va produce un schimb de căldură prin radiații termice. Corpul mai cald cedează căldura, iar cel mai rece o primeşte.

Schimbul de căldură între cele două corpuri depinde de natura corpurilor, de diferența de temperatură, de forma corpurilor precum şi de poziția lor relativă.

Pe baza legii lui Kirchhoff se poate stabili relația pentru calculul densității fluxului de căldură transmis prin radiație între doi pereți cenuşii plani paraleli de extindere infinită sub forma:

$$\dot{q}_{12} = \frac{C_N}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1}\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right] = C_{12}\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right] = \alpha_r\left(T_1 - T_2\right) \tag{8.103}$$

unde: $C_{12}$ - constanta de schimb de căldură prin radiație;

$\alpha_r$ [W/m$^2$·K] - coeficientul echivalent de schimb de căldură prin radiație.

S-au notat cu $\alpha_r$ şi $C_{12}$:

$$\alpha_r = C_{12} \cdot \frac{\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4}{T_1 - T_2} \tag{8.104}$$

$$C_{12} = \frac{C_N}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_N}} \tag{8.105}$$

Folosirea coeficientului $\alpha_r$ prezintă avantajul că la calculul schimbului de căldură, când apare convecție şi radiație la suprafața corpului, se poate calcula coeficientul total de schimb de căldură $\alpha$ cu relația:

$$\alpha = \alpha_c + \alpha_r \tag{8.106}$$

În cazul în care cele două suprafețe $A_1$ şi $A_2$ formează un sistem închis, se poate folosi relația:

$$\dot{Q}_{12} = C_{12} \cdot A_1 \cdot \left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right] \tag{8.107}$$

unde: $$C_{12} = \frac{C_N}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)} \tag{8.108}$$

Aceste relații sunt aplicabile la corpuri de orice formă, dacă corpul mic este convex pe toată periferia, cum ar fi corpurile sferice sau cilindrice precum şi atunci când corpul convex şi cel concav formează un spațiu închis ca cele din figura 8.8:

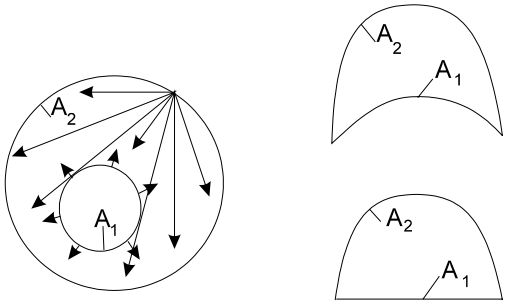



**Figura 8.8: Radiația între corpurile care formează un sistem închis**

### 8.4.3 Efectul paravanelor asupra schimbului de căldură prin radiație

Se consideră cazul a doi pereți plan paraleli de extindere infinită, cu temperaturile $T_1 > T_2$ şi cu factorii de emisie $\varepsilon_1$ şi $\varepsilon_2$, între care se intercalează un paravan netransparent cu factorul de emisie $\varepsilon_p$, identic pe ambele fețe.

În condițiile în care grosimea paravanului este neglijabilă, deci căderea de temperatură în paravan tinde la zero şi se neglijează schimbul de căldură prin convecție, se pune problema de a determina influența paravanului asupra schimbului de căldură dintre cei doi pereți.

În lipsa paravanului, densitatea fluxului de căldură schimbat între două suprafețe este dată de relațiile din paragraful anterior. În cazul prezenței paravanului, în regim staționar, densitatea fluxului de căldură transmis de la peretele 1 la paravan ($\dot{q}_{1p}$) este egală cu densitatea fluxului de căldură transmis între cei doi pereți în prezența paravanului ($\dot{q}_{(1-2)p}$):

$$\frac{C_N}{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_p}-1}\cdot\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4-\left(\frac{T_p}{100}\right)^4\right]=\frac{C_N}{\frac{1}{\varepsilon_p}+\frac{1}{\varepsilon_2}-1}\cdot\left[\left(\frac{T_p}{100}\right)^4-\left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right] \tag{8.109}$$

$$\dot{q}_{(1-2)_p}=\frac{C_N}{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}+2\left(\frac{1}{\varepsilon_p}-1\right)}\cdot\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4-\left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right] \tag{8.110}$$

Efectul paravanului asupra schimbului de căldură prin radiație se poate pune în evidență făcând raportul:

$$\frac{\dot{q}_{(1-2)_p}}{\dot{q}_{1-2}}=\frac{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}-1}{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}+2\left(\frac{1}{\varepsilon_p}-1\right)} \tag{8.111}$$

Dacă paravanul este un corp absolut negru, deci $\varepsilon_p$ =1, fluxul de căldură se reduce la jumătate. Dacă paravanul este un corp alb, atunci schimbul de căldură prin radiație între cele două suprafețe se reduce la zero. Este indicat deci ca factorul de emisie al paravanului să fie cât mai mic posibil. Dacă paravanul şi cei doi pereți au acelaşi factor de emisie, fluxul de căldură se reduce de două ori.

Schimbul de căldură prin radiație între două suprafețe se poate reduce şi mai mult dacă se folosesc paravane formate din mai multe straturi. Pentru *n* straturi fluxul de căldură se reduce de *n*+1 ori față de cazul fără paravan. Reducerea va fi cu atât mai mare cu cât $\varepsilon_p$ va fi mai mic.

### 8.4.4 Radiația gazelor

Spre deosebire de corpurile solide, care pot fi considerate corpuri cenuşii, gazele se comportă selectiv față de radiațiile termice, adică absorb şi emit pe diferite intervale de lungimi de undă, cu diferiți factori de absorbție şi emisie, iar în restul domeniului de lungimi de undă se comportă ca un corp transparent.

Această comportare se manifestă la gazele triatomice şi poliatomice, cum ar fi bioxidul de carbon ($CO_2$),vaporii de apă ($H_2O$), bioxidul de sulf ($SO_2$). Gazele monoatomice cum ar fi hidrogenul atomic, oxigenul atomic şi cele biatomice cum ar fi oxigenul, azotul, hidrogenul se comportă practic ca nişte corpuri transparente pentru radiațiile termice. Cel mai mult ne interesează comportarea bioxidului de carbon şi a vaporilor de apă, care se degajă în cantitate mare în procesele de ardere a combustibililor fosili.

Dacă la corpurile solide absorbția şi emisia radiațiilor termice se produce practic în stratul superficial, la gaze absorbția în benzile caracteristice se produce pe măsură ce radiația incidentă pătrunde în stratul de gaz. Factorul de absorbție pentru o anumită lungime de undă $A_\lambda$ se defineşte cu relația:

$$A_\lambda = \frac{I_{\lambda_0} - I_\lambda}{I_{\lambda_0}} \tag{8.112}$$

unde: $I_{\lambda_0}$ [W/m$^3$] - intensitatea radiației monocromatice incidente;

$I_\lambda$ [W/m$^3$] - intensitatea radiației monocromatice după parcurgerea drumului *s* [m] prin mediul gazos

Deci la grosimi mari ale stratului de gaz, chiar la valori foarte mici ale coeficientului de atenuare factorul de absorbție tinde la 1, deci absorbția radiației monocromatice este totală. Conform legii lui Kirchhoff, factorul de emisie $\varepsilon_\lambda$ al gazului este identic cu factorul de absorbție la aceeaşi temperatură.

Pentru simplificarea calculelor de schimb de căldură la radiația gazelor se asimilează gazul selectiv cu un corp cenuşiu, care respectă legea lui Stefan-Boltzmann.

Considerăm un gaz cu temperatura $T_g$, având factorul de emisie $\varepsilon_g$ egal cu factorul de absorbție $A_g$. Gazul schimbă căldură prin radiație cu un perete având temperatura $T_p$ şi un factor de emisie $\varepsilon < 1$, egal cu factorul de absorbție $A$. Fluxul specific de căldură schimbat prin radiație între gaz şi perete se determină ca o diferență a două serii cu un număr infinit de termeni. Luând în considerare numai primul termen al fiecărei serii, ceea ce înseamnă a neglija reflexiile, se obține:

$$\dot{q} = \varepsilon \cdot C_N \cdot \left[ \varepsilon_g \cdot \left( \frac{T_g}{100} \right)^4 - A_{g_p} \cdot \left( \frac{T_p}{100} \right)^4 \right] \tag{8.113}$$

Aproximația făcută prin neglijarea reflexiilor multiple este cu atât mai valabilă cu cât $\varepsilon$ este mai apropiat de unu.

# SAVANȚI CU PREOCUPĂRI ÎN DOMENIUL TERMODINAMICII

| | |
|---|---|
| **Amagat, Emile Hilaire 1841 - 1915** | Fizician francez. A cercetat comportarea gazelor la diferite temperaturi şi presiuni şi compresibilitatea lichidelor. Lucrări de statica fluidelor. |
| **Andrews, Thomas 1813 - 1885** | Fizician irlandez. A introdus noțiunea de „ punct critic”, a construit o pompă de aer şi a lichefiat dioxidul de carbon. |
| **Arhimede 287 – 212 î.C.** | Savant grec, lucrări în domeniul matematicii în care a dat o aproximare numărului „π” şi un procedeu de exprimare a numerelor mari. În mecanică, a pus bazele staticii şi în special ale hidrostaticii (principiul sau legea lui Arhimede). |
| **Avogadro, Amedeo, conte de Quarengna 1776 - 1856** | Fizician italian. A avut contribuții importante în fizica moleculară. A postulat (1811) că volumele egale de gaze diferite, aflate în aceleaşi condiții fizice, conțin acelaşi număr de molecule (legea lui Avogadro). A introdus noțiunea de moleculă. Numele lui a fost atribuit numărului de molecule cuprinse într-un mol de substanță (numărul sau constanta lui Avogadro). |
| **Biôt, Jean-Baptiste 1774 - 1862** | Fizician, astronom şi matematician francez. A studiat polarizarea luminii care trece prin soluții chimice şi relația dintre curentul electric şi magnetism. Împreună cu Gay-Lussac (1804) a urcat cu un balon cu aer cald la peste 5.000 m altitudine pentru a studia compoziția atmosferei superioare. A contribuit la fundamentarea teoriei moderne a electromagnetismului. A mai avut contribuții importante în matematică, astronomie, elasticitate, transmiterea căldurii şi optică. |
| **Bohr, Niels Henrik David 1885 - 1962** | Fizician danez. A avut contribuții fundamentale în înțelegerea structurii atomice şi în mecanica cuantică. Contribuții în studiul radiației termice Premiul Nobel pentru fizică (1922). |
| **Boltzmann, Ludwig Eduard 1844 - 1906** | Fizician austriac. Unul din fondatorii mecanicii statistice, a termodinamicii statistice şi a energeticii ca studiul ştiințific al transferului de energie în timpul proceselor. A adus contribuții importante în studiul radiației termice (Legea Stefan - Boltzmann), a introdus conceptul de energie disponibilă sau exergie, a elaborat o teorie cinetică a gazelor în care a enunțat pentru prima dată legătura logaritmică dintre entropie şi probabilitate, definind şi valoarea constantei care îi poartă numele:<br>- constanta lui Boltzmann: $k = 1{,}3806505(24) \times 10^{-23}$ J/K). |
| **Born, Max 1882 - 1970** | Fizician german. A avut contribuții în mecanica cuantică, la teoria rețelelor cristaline şi la teoria relativității. A cercetat structura atomilor şi teoria cinetică a fluidelor şi a verificat experimental, prin metode statistice, ,,principiul incertitudinii’’ anunțat de către W. K. Heisenberg. Premiul Nobel pentru fizică (1954). |

| | |
|---|---|
| **Boyle, Robert 1627 - 1691** | Fizician, chimist şi filozof irlandez. A pus bazele chimiei analitice calitative şi a definit noţiunile: analiză, acid, precipitat, dizolvant. A enunţat legea privind relaţia dintre presiunea şi volumul unui gaz perfect (legea Boyle – Mariotte). A dat (1661) prima definiţie ştiinţifică a elementului chimic (corp simplu), a observat creşterea volumului apei prin îngheţare. A construit o pompa de vid şi o pompă de aer comprimat. |
| **Caratheodory, Constantin 1873 – 1950** | Matematician grec. A avut contribuţii în teoria funcţiilor reale şi în calculul variaţional. Cercetări în optica geometrică, mecanică, termodinamică. A studiat funcţiile de variabilă complexă. |
| **Carnot, Nicolas Leonard Sadi 1796 - 1832** | Fizician francez. Fondator al termodinamicii moderne, a formulat (1819) principiul al doilea al termodinamicii şi a studiat (1824) funcţionarea ideală a maşinilor termice. A enunţat pentru prima dată şi principiul întâi al termodinamicii, publicat postum. A pus în evidenţă relaţia dintre lucru mecanic şi căldură (ciclul Carnot). |
| **Celsius, Anders 1701 - 1744** | Astronom şi fizician suedez. A studiat forma pământului , aurorele boreale şi variaţia declinaţiei magnetice. A inventat (1742) scara termometrică centesimală (scara Celsius). |
| **Clapeyron, Benoît Paul Émile 1799 - 1864** | Fizician şi inginer francez, unul din fondatorii termodinamicii. A stabilit ecuaţia de stare a gazelor perfecte şi ecuaţia care exprimă dependenţa de presiune a punctului de topire al substanţelor (ecuaţia Clausius – Clapeyron). Studii asupra echilibrului corpurilor şi asupra vaporilor, pe care le-a folosit în construcţia de poduri şi de locomotive. |
| **Clausius, Rudolf Julie Emanuel 1822-1888** | Matematician şi fizician german. A avut contribuţii importante în termodinamică şi la teoria electrolizei, a formulat al doilea principiu al termodinamicii, definind conceptual de entropie (1865), a studiat aplicarea termodinamicii la motoarele termice. A stabilit legătura dintre presiune şi temperatură (ecuaţia Clausius - Clapeyron), a dezvoltat teoria cinetică a gazelor, pe baza căreia a dedus expresiile energiei interne şi a vitezei mijlocii şi a arătat că molecula de oxigen este biatomică. |
| **Charles, Jacques Alexandre Cesar 1746 - 1832** | Fizician francez. A avut contribuţii în electricitate şi studiul gazelor. A construit (în 1783) primul balon cu hidrogen (cu care s-a înălţat) şi a cercetat expansiunea gazelor şi teoria electricităţii. |
| **Dalton, John 1766 - 1844** | Chimist şi fizician englez, fondator al primei teorii atomice bazată pe aspectele cantitative ale reacţiilor chimice. A descoperit legea presiunilor parţiale într-un amestec de gaze perfecte (legea lui Dalton), legea proporţiilor multiple (1803) şi legea solubilităţii gazelor. Studii privind influenţa presiuni şi temperaturi asupra fenomenului de evaporare în lichide. A alcătuit primul tabel de mase atomice relative ale elementelor (considerând ca unitate de masă atomică masa atomului de hidrogen). |

| | |
|---|---|
| **Einstein, Albert 1879 - 1955** | Fizician german, creator al teoriei relativității restrânse (1905) şi al teoriei relativității generalizate (1916) privind sistemele fizice inerțiale şi respectiv neinerțiale. A formulat legile acțiunii chimice a lumini şi teoria căldurilor specifice ale solidelor. Cercetând absorbția şi emisia luminii, a calculat coeficienții de probabilitate. A explicat mişcarea browniană cu ajutorul calculului probabilistic. Pe baza teoriei cuantelor, a interpretat efectul fotoelectric, fundamentând mecanica cuantică. A enunțat postulatul constantei vitezei luminii, relația dintre masă şi energie ($E = m \cdot c^2$). |
| **Fourier, Jean-Baptiste Joseph 1768 - 1830** | Matematician şi fizician francez. A scris lucrări în domeniile algebrei, calculului diferențial şi integral, a contribuit la teoria analitică a căldurii. A dat rezolvarea unei funcții periodice în serie trigonometrică (serie Fourier) şi a creat o metodă de separare a variabilelor în rezolvarea ecuațiilor diferențiale ale conducției termice (metoda Fourier). |
| **Fahrenheit, Gabriel Daniel 1686 - 1736** | Fizician olandez de origine germană, unul dintre fondatorii termometriei. A inventat termometrele cu alcool (1709) şi cu mercur, precum şi scara de temperatură care îi poartă numele, a descoperit că punctele de fierbere ale lichidelor variază în funcție de presiune. A pus în evidență fenomenul de suprarăcire la apă (1721). |
| **Fermi, Enrico 1901 - 1954** | Fizician italian. A contribuit semnificativ la dezvoltarea teoriei cuantice, a fizicii nucleare şi atomice, a mecanicii statistice. Mai multe patente în domeniul nuclear. Premiul Nobel pentru fizică (1938). |
| **Gay-Lussac, Joseph Louis 1778 - 1850** | Chimist şi fizician francez. A avut contribuții în domeniile chimiei fizice, chimiei anorganice şi fizicii, a descoperit (1808) legea volumelor constante pentru reacția în fază gazoasă şi legea gazelor perfecte. În colaborare cu L.J. Thenard, a izolat borul (1808) şi a obținut peroxizi de sodiu şi potasiu. A analizat compoziția apei şi a aerului, a descoperit densitatea vaporilo. Inventator al barometrului portabil, higrometrului, alcoolmetrului şi al unui injector cu vapori. |
| **Gibbs, Josiah Willard 1839 - 1903** | Chimist şi fizician american, unul dintre creatorii termodinamici chimice. A contribuit la studiul energeticii proceselor chimice şi echilibrelor termice. A formulat (1876) legea fazelor şi paradoxul termodinamic care îi poartă numele. Cercetări de optică şi de mecanică statistică. |
| **von Helmholtz, Hermann Ludwig Ferdinand 1821 - 1894** | Fizician şi fiziolog german. A scris lucrări de termodinamică, hidrodinamică şi electricitate. A elaborat matematic principiul transformării şi conservării energiei, a introdus noțiunile de energie liberă şi energie legată. Studii privind curgerea turbionară a lichidelor, oscilațiile electrice şi electroliză. |
| **Huygens, Christiaan 1629 - 1695** | Fizician, matematician şi astronom olandez. A elaborat teoria forțelor centrifuge şi a oscilațiilor pendulului. Constructor a numeroase dispozitive mecanice şi optice şi al primului ceas cu pendul. A emis principiul care îi poartă numele, relativ la propagarea unei mişcări vibratorii. |

| | |
|---|---|
| **Heron din Alexandria Sec. I î.C.** | Matematician grec. A scris lucrări în domeniul mecanicii, geometriei şi fizicii, a dat formula aproximativă a laturii hexagonului regulat, formula de calcul a unui triunghi în funcţie de lungimea laturilor acestuia şi regula de compunere a forţelor. A studiat mişcarea pe plan înclinat şi a explicat caracterul rectiliniu al razei de lumină. Inventator al unor dispozitive acţionate de apă sau abur (fântâna lui Heron, eolipul, sifonul). |
| **Kamerlingh Onnes, Heike 1853 - 1926** | Fizician olandez. A avut contribuţii importante în fizica temperaturilor joase, electricitate şi termodinamică. A cercetat izotermele gazelor la temperaturi joase şi proprietăţile metalelor. A răcit heliul sub 1K, obţinând prima dată heliu lichid, a descoperit heliul 2, important în teoria conducţiei electrice în solide. A observat ca rezistenta metalelor răcite la temperaturi sub 1K se anulează şi că acest fenomen încetează într-un câmp magnetic intens (numit şi „părintele supraconductibilităţii"). Premiul Nobel pentru fizică (1913). |
| **Joule, James Prescott 1818 - 1889** | Fizician englez. A cercetat căldura dezvoltată de curentul electric care străbate un conductor (prin efect electrocaloric sau Joule - Lenz) şi a stabilit formula ei de calcul. A verificat principiul transformări şi conservării energiei şi a calculat echivalentul mecanic al caloriei. Împreuna cu W. K. Thomson, a observat micşorarea temperaturii unui gaz care se destinde fără a efectua un lucru mecanic (efectul Joule - Thomson). A stabilit că energia internă a unui gaz depinde de temperatură, iar căldura moleculară a unui solid reprezintă suma căldurilor atomice conţinute într-o moleculă. A descoperit efectul magnetostrictiv direct (denumit şi efectul Joule), constând în deformarea unui corp aflat în câmp magnetic variabil. Numele său a fost atribuit unităţii de măsură a lucrului mecanic şi energiei – Joule [J]. |
| **Kirchhoff, Gustav Robert 1824 - 1887** | Fizician german. A stabilit teoremele reţelelor electrice (legile lui Kirchhoff). Împreună chimistul german cu Robert Wilhelm Bunsen (1811 - 1899), a descoperit inversiunea liniei spectrale a solidului şi a pus bazele analizei spectrale. Studiind radiaţia termică a corpului negru, a formulat două dintre legile radiaţiei termice (legile lui Kirchhoff). |
| **Laplace, Pierre Simon 1749 - 1827** | Matematician, astronom şi fizician francez. A dezvoltat ideea de potenţial pentru soluţii ale ecuaţiei cu derivate parţiale şi a definit operatorul care îi poartă numele ($\nabla^2$). A demonstrat stabilitatea sistemului solar. Independent de filizoful german Immanuel Kant (1724 - 1804), a elaborat cosmogonia nebulară (teoria Kant – Laplace). A elaborat teoria tensiunii superficiale în lichide. Contribuţii în electromagnetism şi în termochimie. |
| **de Lavoisier, Antoine Laurent 1743 - 1794** | Chimist francez, unul din creatorii chimiei moderne. A elaborat teoria arderii şi a demonstrat şi formulat legea conservării masei. A realizat primele măsurători calorimetrice, efectuând studii asupra căldurii specifice, latente şi de ardere, definind unele mărimi. A descoperit rolul oxigenului în respiraţia plantelor şi animalelor. A făcut parte din comisia care a adoptat prima nomenclatură raţională în chimie. Contribuţii la perfecţionarea proceselor industriale de fabricare a azotului. |

| | |
|---|---|
| **Mayer, Julius Robert 1814 - 1878** | Fizician şi medic german. A determinat pentru prima oară echivalentul mecanic al caloriei. A pus bazele principiului conservării şi transformării energiei şi a studiat aplicarea acestuia în biologie şi astronomie. |
| **Mariotte, Edme 1620 - 1684** | Preot romano-catolic şi fizician francez. Independent de R. Boyle, a descoperit legea variației volumului unui gaz cu presiunea la temperatură constantă (legea Boyle-Mariotte). A cercetat ciocnirea corpurilor elastice, mişcarea pendulului, barometrul, căderea corpurilor, reculul armelor de foc, difracția luminii în fiziologia vederii etc. Cercetări de mecanica fluidelor şi optică. |
| **Maxwell, James Clerk 1831 - 1879** | Matematician şi fizician scoțian. A stabilit legea de distribuție a vitezelor ansamblurilor de molecule. A dedus că undele electromagnetice sunt unde transversale, iar viteza şi natural lor sunt identice cu acelea ale undelor luminoase. Cercetări privind echilibrul corpurilor elastice şi structura inelelor lui Saturn, observând alcătuirea lor dintr-o mulțime de particule aflate în echilibru dinamic. |
| **Nernst, Walther Hermann 1864 - 1941** | Chimist şi fizician german. A formulat Teorema lui Nernst (sau principiul al III-lea al termodinamicii). Lucrări în domeniul chimiei fizice, termochimiei şi electrochimiei. A elaborat teoria pilelor electrice, a descoperit legea privind distribuția unei substanțe care se dizolvă într-un sistem format din 2 faze nemiscibile (legea lui Nernst). A inventat lampa cu incandescență ce îi poartă numele. |
| **Newton, Sir Isaac 1642 - 1727** | Matematician şi fizician englez. A elaborat noțiunile de bază ale mecanicii clasice şi a enunțat cele 3 legi ale dinamicii. În domeniul opticii, a emis teoria corpusculară a luminii, introducând noțiunea de foton şi studiind fenomenele de dispersie şi de interferență a luminii. A arătat că mişcarea de rotație a sateliților permite determinarea maselor planetelor respective, că mişcările cometelor sunt asemănătoare celor ale planetelor. A elaborat, concomitent cu matematicianul german Gottfried Wilhelm Leibnitz (1646 - 1716), calculul diferențial şi integral. În concepția sa despre lume, ideile materialiste se împletesc cu cele deiste. Numele său a fost atribuit unității de măsură a forței - Newton [N]. |
| **Ostwald, Wilhelm Friedrich 1853 - 1932** | Chimist, fizician şi filozof german, unul dintre fondatorii chimiei fizice moderne. A pus bazele teoretice ale electrochimiei. Studii privind cataliza, echilibrele chimice, viteza reacțiilor chimice. A descoperit legea diluției şi reacția de oxidare catalitică a amoniacului. Creator al energetismului, variantă a idealismului. |
| **Pascal, Blaise 1623 - 1662** | Matematician, fizician şi filozof francez. A studiat triunghiul aritmetic (triunghiul lui Pascal) şi a dedus relații fundamentale cu ajutorul său, a dat o teoremă (teorema lui Pascal), a obținut prin proiecție o teoremă relativă la conice dintr-o teoremă a cercului. A inventat o maşină de calcul. Numele său a fost atribuit unității de măsură a presiunii - Pascal [Pa]. |
| **Poincaré, Jules Henri 1854 – 1912** | Matematician, fizician şi filozof francez, fondator al teoriei generale a determinanților infiniți. A descoperit funcțiile fucsiene, a introdus funcțiile automorfe şi a propus un model al geometriei neeuclidiene de tip hiperbolic. Cercetări privind propagarea căldurii, undele electromagnetice, teoria potențialului şi teoria relativității restrânse, filozofia științei. |

| | |
|---|---|
| **Planck, Max Karl Ernst Ludwig 1858 - 1947** | Fizician german. Este considerat fondatorul teoriei cuantice definind şi constanta de acţiune Planck (*h* - constanta lui Planck). Studii teoretice privind radiaţia termică a corpului negru, inclusiv elaborarea legii radiaţiei termice care îi poartă numele (Legea lui Planck). Premiul Nobel pentru fizică (1918). |
| **Poisson, Simeon Denis 1781 - 1840** | Matematician şi fizician francez. A stabilit ecuaţia cu derivate parţiale, teoria probabilităţilor, calculul variaţional. A studiat legea numerelor mari, probleme de statistică, aplicaţiile teoriei probabilităţilor. Cercetări privind teoria undelor, teoria potenţialului, teoria căldurii, teoria elasticităţii. |
| **Prigogine, Ilya 1917 - 2003** | Chimist american de origine belgiană. Studii termodinamice asupra fenomenelor ireversibile. Contribuţii în teoria moleculară a soluţiilor. Premiul Nobel pentru chimie (1977). |
| **Rankine, William John Macquorn 1820 - 1872** | Inginer şi fizician scoţian. A contribuit fundamental, împreună cu Clausius şi Thomson, la elaborarea teoriei termodinamicii. A elaborat o teorie completă a motoarelor cu abur şi a maşinilor termice în general. Numele său a fost atribuit scării absolute de temperatură asociate scării Fahrenheit. |
| **Stefan, Jožef (Joseph) 1835 - 1893** | Fizician, matematician şi poet austriac de origine slovenă. A elaborat, împreună cu Boltzmann (care îi era student) legea care le poartă numele privind radiaţia corpului negru. Pe baza acesteia a calculat temperatura soarelui, obţinând prima valoare rezonabilă: 5.430°C. Contribuţii în conductivitatea termică a gazelor, conducţia termică în fluide, difuzie, evaporare, sublimare (curgerea Stefan), teoria cinetică a căldurii. |
| **Watt, James 1736 - 1819** | Inginer şi inventator scoţian. A îmbunătăţit semnificativ motoarele cu abur, obţinând multe brevete de invenţie şi patente în acest domeniu. După pensionare, a inventat o metodă de măsurare a distanţelor cu telescopul, o maşină de copiat scrisori, o maşină de copiat sculpturi, a adus îmbunătăţiri lămpii cu gaz etc. Numele său a fost atribuit unităţii de măsură pentru putere - Watt [W]. |
| **Thomson, William, Baron Kelvin 1824 - 1907** | Matematician, fizician şi inginer scoţian. A fundamentat conceptul de energie. A propus, împreună cu Rankine, o teorie termodinamică bazată pe conceptul de energie. A formulat teoria „morţii termice a universului". Numele său a fost atribuit scării absolute de temperatură asociate scării Celsius. |
| **Torricelli, Evangelista 1608 - 1647** | Matematician şi fizician italian. A fost primul care a creat şi menţinut starea de vid. A pus în evidenţă presiunea atmosferică şi a descoperit principiul barometrului. A descoperit legea care îi poartă numele (Legea lui Torricelli) privind viteza de curgere a unui fluid printr-o diafragmă. De la numele său provine denumirea unei unităţi de măsură pentru presiune - torr (mmHg). |
| **Wien, Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz 1864 - 1928** | Fizician german. A descoperit legea radiaţiei termice care îi poartă numele, privind deplasarea în spectru a frecvenţei asociate radiaţiei corpului negru. A cercetat razele catodice şi natura razelor canal şi a efectuat prima determinare a lungimii de undă a razelor X. Premiul Nobel pentru fizică (1911). |

# BIBLIOGRAFIE


1. **Boltzmann, L.** (1964): *Lectures on Gas Theory*, University of California Press, Berkeley.
2. **Carnot, N. S.** (1824): *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*, Paris Bachelier.
3. **Clausius, R.** (1854): *Über eine veränderte Form des Zweiten Hauptsatzes der Mechanische Wärmetheorie*, Pogg. Ann. 93.
4. **Clausius, R.** (1854): *Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen*, Ann. Physik (2), 100, 353.
5. **Dănescu, Al.** şi colab. (1985): *Termotehnică şi maşini termice*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti.
6. **Gibbs, W.** (1875): *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Trans. Conn. Acad. 3, 108.
7. **von Helmholtz, H.** (1847): *Über die Erhaltung de Kraft*, Berlin.
8. **Mădărăşan, T, Bălan, M.** (1999): *Termodinamică tehnică*, Editura Sincron, Cluj-Napoca.
9. **Eleonora Neacşu** (1990): *Bazele termotehnicii*, Litografia Institutului Politehnic "Traian Vuia", Timişoara.
10. **Petrescu, S., Valeria Petrescu** (1983): *Principiile termodinamicii. Evoluţie, fundamentări, aplicaţii*, Editura Tehnică, Bucureşti.
11. **Radcenco, Vs.** şi colab. (1970): *Analiza exergetică a proceselor termice*, Editura Tehnică, Bucureşti.
12. **Ražnjević, K.** (1978): *Tabele şi diagrame termodinamice* (traducere din limba sîrbo-croată), Editura Tehnică, Bucureşti.
13. **Sommerfeld, A.** (1962): *Thermodynamic und Statistik*, Leipzig, DDR.
14. **Theil, H., Negru, L. D., Jădăneanţ, M.** (1989): *Termotehnică şi maşini termice*, Litografia Institutului Politehnic "Traian Vuia", Timişoara.
15. **Thomson, W., lord Kelvin** (1852): *On a Universal Tendency in Nature Dissipation of Mechanical Energy*, Phyl. Mag. (4), 4, 304.
16. **Thomson, W., lord Kelvin** (1911): *Mathematical and Physical Papers*, Cambridge University Press, London, UK.
17. **Wark, K.** (1983): *Thermodynamics*, Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, USA.
18. *** (1884): *The Scientific Papers of James Prescott Joule*, Physical Society of London.
19. *** (1893): *Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften von Robert Mayer*, Cotta, Stutgart, Germany.

# ANEXĂ
# Tabele cu valori ale unor parametri pentru apă

**Tabelul 1: Mărimile de stare ale apei şi aburului la saturaţie în funcţie de presiune**

| Presiunea $p$ [bar] | Temperatura $t$ [°C] | Volumul specific [$m^3$/kg] | | Entropia specifică [kJ/kg °C] | | Entalpia specifică [kJ/kg] | | Energia internă specifică [kJ/kg] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $v'$ | $v''$ | $s'$ | $s''$ | $i'$ | $i''$ | $u'$ | $u''$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 0,01 | 6,98 | 0,0010001 | 129,2 | 0,1061 | 8,9734 | 29,35 | 2513,4 | 29,35 | 2384,2 |
| 0,015 | 13,03 | 0,0010005 | 87,99 | 0,1957 | 8,8256 | 54,72 | 2524,5 | 54,72 | 2392,5 |
| 0,02 | 17,51 | 0,0010012 | 67,02 | 0,2607 | 8,7214 | 73,45 | 2532,7 | 73,45 | 2398,7 |
| 0,025 | 21,09 | 0,0010019 | 54,27 | 0,3119 | 8,6409 | 88,43 | 2539,3 | 88,43 | 2403,6 |
| 0,03 | 24,10 | 0,0010026 | 45,68 | 0,3543 | 8,5754 | 100,97 | 2544,7 | 100,97 | 2407,7 |
| 0,04 | 28,98 | 0,0010040 | 34,81 | 0,4223 | 8,4725 | 121,36 | 2553,6 | 121,36 | 2414,4 |
| 0,05 | 32,90 | 0,0010052 | 28,20 | 0,4761 | 8,3930 | 137,71 | 2560,7 | 137,71 | 2419,7 |
| 0,06 | 36,19 | 0,0010064 | 23,75 | 0,5206 | 8,3283 | 151,42 | 2566,7 | 151,42 | 2424,2 |
| 0,08 | 41,54 | 0,0010084 | 18,11 | 0,5922 | 8,2266 | 173,76 | 2576,3 | 173,76 | 2431,4 |
| 0,10 | 45,84 | 0,0010102 | 14,68 | 0,6489 | 8,1480 | 191,71 | 2583,9 | 191,70 | 2437,1 |
| 0,12 | 49,45 | 0,0010119 | 12,37 | 0,6959 | 8,0841 | 206,80 | 2590,3 | 206,79 | 2441,9 |
| 0,15 | 54,00 | 0,0010141 | 10,03 | 0,7545 | 8,0061 | 225,82 | 2598,3 | 225,80 | 2447,9 |
| 0,20 | 60,09 | 0,0010173 | 7,652 | 0,8316 | 7,9060 | 251,28 | 2608,9 | 251,26 | 2455,9 |
| 0,25 | 64,99 | 0,0010200 | 6,206 | 0,8927 | 7,8287 | 271,81 | 2617,4 | 271,78 | 2462,3 |
| 0,30 | 69,12 | 0,0010224 | 5,231 | 0,9435 | 7,7657 | 289,11 | 2624,4 | 289,08 | 2467,5 |
| 0,40 | 75,89 | 0,0010266 | 3,994 | 1,0255 | 7,6667 | 371,46 | 2635,7 | 317,42 | 2475,9 |
| 0,50 | 81,35 | 0,0010302 | 3,241 | 1,0906 | 7,5903 | 340,37 | 2644,7 | 340,32 | 2482,7 |
| 0,60 | 85,95 | 0,0010334 | 2,732 | 1,1449 | 7,5280 | 359,73 | 2652,2 | 359,67 | 2488,3 |
| 0,70 | 89,96 | 0,0010362 | 2,365 | 1,1915 | 7,4754 | 376,58 | 2658,6 | 376,51 | 2493,1 |
| 0,80 | 93,51 | 0,0010389 | 2,087 | 1,2324 | 7,4300 | 391,53 | 2664,3 | 391,45 | 2497,3 |
| 0,90 | 96,71 | 0,0010413 | 1,869 | 1,2690 | 7,3901 | 405,02 | 2669,3 | 404,93 | 2501,1 |
| 1,0 | 99,63 | 0,0010436 | 1,694 | 1,3022 | 7,3544 | 417,33 | 2673,8 | 417,23 | 2504,4 |
| 1,1 | 102,32 | 0,0010457 | 1,549 | 1,3324 | 7,3222 | 428,66 | 2678,0 | 428,55 | 2507,6 |
| 1,2 | 104,81 | 0,0010477 | 1,428 | 1,3603 | 7,2928 | 439,18 | 2681,8 | 439,05 | 2510,4 |
| 1,3 | 107,19 | 0,0010496 | 1,325 | 1,3862 | 7,2658 | 449,01 | 2685,3 | 448,78 | 2513,1 |
| 1,4 | 109,32 | 0,0010514 | 1,236 | 1,4104 | 7,2409 | 458,24 | 2688,6 | 458,09 | 2515,6 |
| 1,5 | 111,37 | 0,0010532 | 1,159 | 1,4331 | 7,2177 | 466,95 | 2691,6 | 466,79 | 2517,8 |
| 1,6 | 113,32 | 0,0010549 | 1,091 | 1,4544 | 7,1960 | 475,20 | 2694,5 | 475,03 | 2519,9 |
| 1,8 | 116,93 | 0,0010580 | 0,9769 | 1,4938 | 7,1565 | 490,52 | 2699,8 | 490,33 | 2524,0 |
| 2,0 | 120,23 | 0,0010610 | 0,8852 | 1,5295 | 7,1212 | 504,52 | 2704,6 | 504,31 | 2527,6 |
| 2,2 | 123,27 | 0,0010638 | 0,8096 | 1,5622 | 7,0893 | 517,4 | 2708,9 | 517,2 | 2531,2 |
| 2,4 | 126,09 | 0,0010664 | 0,7462 | 1,5923 | 7,0602 | 529,5 | 2712,9 | 529,2 | 2533,8 |
| 2,6 | 128,73 | 0,0010690 | 0,6923 | 1,6203 | 7,0335 | 540,7 | 2716,6 | 540,4 | 2536,6 |
| 2,8 | 131,21 | 0,0010714 | 0,6458 | 1,6465 | 7,0088 | 551,3 | 2720,0 | 551,0 | 2539,2 |
| 3,0 | 133,54 | 0,0010737 | 0,6054 | 1,6711 | 6,9859 | 561,2 | 2723,2 | 560,9 | 2537,0 |
| 3,2 | 135,76 | 0,0010759 | 0,5698 | 1,6942 | 6,9644 | 570,7 | 2726,2 | 570,4 | 2543,9 |
| 3,4 | 137,86 | 0,0010780 | 0,5383 | 1,7161 | 6,9442 | 579,7 | 2729,0 | 579,3 | 2546,0 |
| 3,6 | 139,87 | 0,0010801 | 0,5102 | 1,7370 | 6,9252 | 588,3 | 2731,6 | 588,9 | 2547,9 |
| 3,8 | 141,79 | 0,0010821 | 0,4849 | 1,7568 | 6,9072 | 596,5 | 2734,1 | 596,1 | 2549,8 |
| 4,0 | 143,63 | 0,0010841 | 0,4621 | 1,7757 | 6,8902 | 604,4 | 2736,5 | 604,0 | 2551,7 |
| 4,5 | 147,92 | 0,0010887 | 0,4137 | 1,8197 | 6,8511 | 622,9 | 2742,0 | 622,4 | 2555,8 |
| 5,0 | 151,85 | 0,0010930 | 0,3746 | 1,8596 | 6,8161 | 639,9 | 2746,8 | 639,4 | 2559,5 |
| 6,0 | 158,84 | 0,0011011 | 0,3155 | 1,9300 | 6,7555 | 670,1 | 2755,2 | 669,4 | 2565,9 |
| 7,0 | 164,96 | 0,0011084 | 0,2727 | 1,9909 | 6,7041 | 696,7 | 2762,1 | 695,6 | 2571,2 |
| 8,0 | 170,41 | 0,0011152 | 0,2403 | 2,0447 | 6,6594 | 720,6 | 2768,0 | 719,7 | 2575,8 |
| 9,0 | 175,36 | 0,0011216 | 0,2149 | 2,0931 | 6,6198 | 742,2 | 2773,1 | 741,2 | 2579,7 |

| Presiunea $p$ [bar] | Temperatura $t$ [°C] | Volumul specific [$m^3$/kg] | | Entropia specifică [kJ/kg °C] | | Entalpia specifică [kJ/kg] | | Energia internă specifică [kJ/kg] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $v'$ | $v''$ | $s'$ | $s''$ | $i'$ | $i''$ | $u'$ | $u''$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 10 | 179,88 | 0,0011276 | 0,1944 | 2,1370 | 6,5843 | 762,2 | 2777,5 | 761,1 | 2583,1 |
| 11 | 184,06 | 0,0011334 | 0,1775 | 2,1774 | 6,5519 | 780,7 | 2781,3 | 779,5 | 2586,1 |
| 12 | 187,96 | 0,0011388 | 0,1633 | 2,2148 | 6,5221 | 797,9 | 2784,7 | 796,5 | 2588,7 |
| 13 | 191,60 | 0,0011441 | 0,1512 | 2,2497 | 6,4946 | 814,2 | 2787,6 | 812,7 | 2591,0 |
| 14 | 195,04 | 0,0011492 | 0,1408 | 2,2823 | 6,4689 | 829,5 | 2790,2 | 827,9 | 2593,1 |
| 15 | 198,28 | 0,0011541 | 0,1318 | 2,3131 | 6,4448 | 844,1 | 2792,5 | 842,4 | 2594,8 |
| 16 | 201,37 | 0,0011589 | 0,1238 | 2,3422 | 6,4221 | 858,0 | 2794,6 | 856,2 | 2596,5 |
| 17 | 204,30 | 0,0011636 | 0,1167 | 2,3698 | 6,4006 | 871,3 | 2796,4 | 869,3 | 2598,0 |
| 18 | 207,11 | 0,0011681 | 0,1104 | 2,3961 | 6,3802 | 884,0 | 2798,0 | 881,9 | 2599,3 |
| 19 | 209,79 | 0,0011725 | 0,1048 | 2,4212 | 6,3608 | 896,2 | 2799,3 | 894,0 | 2600,2 |
| 20 | 212,37 | 0,0011769 | 0,09964 | 2,4453 | 6,3422 | 908,0 | 2800,6 | 905,7 | 2601,3 |
| 22 | 217,24 | 0,0011853 | 0,09074 | 2,4906 | 6,3072 | 930,3 | 2802,5 | 927,7 | 2602,9 |
| 24 | 221,78 | 0,0011935 | 0,08328 | 2,5327 | 6,2748 | 951,3 | 2803,9 | 948,4 | 2604,0 |
| 26 | 226,03 | 0,0012014 | 0,07692 | 2,5720 | 6,2445 | 971,0 | 2804,8 | 967,9 | 2604,8 |
| 28 | 230,04 | 0,0012091 | 0,07144 | 2,6089 | 6,2159 | 989,8 | 2805,4 | 986,4 | 2605,4 |
| 30 | 233,84 | 0,0012166 | 0,06667 | 2,6438 | 6,1890 | 1007,7 | 2805,5 | 1004,1 | 2605,5 |
| 32 | 237,44 | 0,0012240 | 0,06247 | 2,6769 | 6,1634 | 1024,7 | 2805,4 | 1020,8 | 2605,5 |
| 34 | 240,88 | 0,0012312 | 0,05874 | 2,7084 | 6,1389 | 1041,1 | 2805,0 | 1036,9 | 2605,3 |
| 36 | 244,16 | 0,0012383 | 0,05542 | 2,7385 | 6,1155 | 1056,9 | 2804,4 | 1052,4 | 2604,9 |
| 38 | 247,31 | 0,0012453 | 0,05243 | 2,7672 | 6,0931 | 1072,1 | 2803,5 | 1067,4 | 2604,3 |
| 40 | 250,33 | 0,0012523 | 0,07973 | 2,7949 | 6,0714 | 1086,7 | 2802,4 | 1081,7 | 2603,5 |
| 42 | 253,24 | 0,0012591 | 0,04728 | 2,8215 | 6,0506 | 1100,9 | 2801,2 | 1095,6 | 2602,6 |
| 44 | 256,05 | 0,0012659 | 0,04504 | 2,8471 | 6,0304 | 1114,7 | 2799,7 | 1109,1 | 2601,5 |
| 46 | 258,76 | 0,0012726 | 0,04299 | 2,8718 | 6,0109 | 1128,1 | 2798,2 | 1122,3 | 2600,4 |
| 48 | 261,38 | 0,0012793 | 0,04111 | 2,8958 | 5,9919 | 1141,1 | 2796,5 | 1135,0 | 2599,2 |
| 50 | 263,92 | 0,0012859 | 0,03937 | 2,9190 | 5,9735 | 1153,8 | 2794,6 | 1147,4 | 2597,8 |
| 55 | 269,94 | 0,0013023 | 0,03556 | 2,9741 | 5,9294 | 1184,2 | 2789,6 | 1177,0 | 2594,0 |
| 60 | 275,56 | 0,0013186 | 0,03236 | 3,0257 | 5,8800 | 1213,1 | 2783,9 | 1205,2 | 2589,7 |
| 65 | 280,83 | 0,0013348 | 0,02964 | 3,0743 | 5,8487 | 1240,5 | 2777,7 | 1231,8 | 2585,0 |
| 70 | 285,83 | 0,0013510 | 0,02729 | 3,1203 | 5,8113 | 1266,7 | 2771,1 | 1257,2 | 2580,1 |
| 75 | 290,51 | 0,0013673 | 0,02525 | 3,1640 | 5,7755 | 1292,0 | 2764,1 | 1281,5 | 2574,7 |
| 80 | 294,98 | 0,0013837 | 0,02346 | 3,2059 | 5,7412 | 1316,4 | 2756,9 | 1305,7 | 2569,2 |
| 85 | 299,24 | 0,0014002 | 0,02187 | 3,2460 | 5,7081 | 1339,9 | 2749,4 | 1328,0 | 2563,5 |
| 90 | 303,31 | 0,001417 | 0,02045 | 3,2847 | 5,6762 | 1362,9 | 2741,6 | 1350,2 | 2557,6 |
| 95 | 307,22 | 0,001434 | 0,01918 | 3,3220 | 5,6454 | 1385,2 | 2733,7 | 1371,6 | 2551,5 |
| 100 | 310,96 | 0,001451 | 0,01803 | 3,3582 | 5,6155 | 1407,0 | 2725,6 | 1392,5 | 2545,3 |
| 110 | 318,04 | 0,001487 | 0,01602 | 3,4277 | 5,5584 | 1449,3 | 2708,7 | 1432,9 | 2532,5 |
| 120 | 324,64 | 0,001525 | 0,01429 | 3,4951 | 5,4971 | 1490,2 | 2687,2 | 1471,9 | 2515,7 |
| 130 | 330,81 | 0,001566 | 0,01279 | 3,5580 | 5,4353 | 1530,2 | 2663,5 | 1509,8 | 2497,2 |
| 140 | 336,63 | 0,001610 | 0,01149 | 3,6203 | 5,3726 | 1569,6 | 2637,7 | 1547,1 | 2476,8 |
| 150 | 342,12 | 0,001658 | 0,01034 | 3,6818 | 5,3104 | 1608,9 | 2610,5 | 1584,0 | 2455,4 |
| 160 | 347,32 | 0,001713 | 0,009314 | 3,7433 | 5,2471 | 1648,5 | 2581,2 | 1621,1 | 2432,2 |
| 180 | 356,96 | 0,001850 | 0,007518 | 3,8707 | 5,1062 | 1732,9 | 2511,4 | 1699,6 | 2376,1 |
| 200 | 365,71 | 0,00206 | 0,00591 | 4,0151 | 4,9375 | 1826,7 | 2416,0 | 1785,5 | 2297,8 |
| 220 | 373,70 | 0,00264 | 0,00385 | 4,2802 | 4,6023 | 2009,7 | 2218,0 | 1951,6 | 2133,3 |
| 221,29 | 374,15 | 0,00318 | | 4,4300 | | 2099,7 | | 2029,3 | |

**Tabelul 2: Mărimile de stare ale apei şi aburului supraîncălzit**

| Tempe-ratura $t$ [°C] | p = 0,05 bar $t_s$ = 32,90°C | | | p = 0,1 bar $t_s$ = 45,84°C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Volumul specific $v$ [$m^3$/kg] | Entalpia specifică $i$ [kJ/kg] | Entropia specifică $s$ [kJ/kg °C] | Volumul specific $v$ [$m^3$/kg] | Entalpia specifică $i$ [kJ/kg] | Entropia specifică $s$ [kJ/kg °C] |
| 0 | 0,0010002 | 0,0 | 0,0000 | 0,0010002 | 0,0 | 0,0000 |
| 20 | 0,0010017 | 83,9 | 0,2963 | 0,0010017 | 83,9 | 0,2963 |
| 40 | 28,86 | 2574,2 | 8,4364 | 0,0010078 | 167,3 | 0,5718 |
| 60 | 30,72 | 2611,8 | 8,5530 | 15,34 | 2611,1 | 8,2314 |
| 80 | 32,57 | 2649,5 | 8,6628 | 16,27 | 2649,0 | 8,3418 |
| 100 | 34,42 | 2687,3 | 8,7669 | 17,20 | 2686,9 | 8,4462 |
| 120 | 36,27 | 2725,3 | 8,8660 | 18,12 | 2724,9 | 8,5455 |
| 140 | 38,12 | 2763,4 | 8,9607 | 19,05 | 2763,1 | 8,6402 |
| 160 | 39,96 | 2801,8 | 9,0513 | 19,97 | 2801,5 | 8,7309 |
| 180 | 41,81 | 2840,3 | 9,1382 | 20,90 | 2840,0 | 8,8180 |
| 200 | 43,66 | 2879,0 | 9,2219 | 21,82 | 2878,8 | 8,9017 |
| 220 | 45,51 | 2918,0 | 9,3025 | 22,75 | 2917,8 | 8,9823 |
| 240 | 47,35 | 2957,1 | 9,3803 | 23,67 | 2956,9 | 9,0602 |
| 260 | 49,20 | 2996,5 | 9,4556 | 24,60 | 2996,3 | 9,1355 |
| 280 | 51,05 | 3036,1 | 9,5285 | 25,52 | 3036,0 | 9,2085 |
| 300 | 52,89 | 3075,9 | 9,5993 | 26,44 | 3075,8 | 9,2792 |
| 320 | 54,74 | 3116,0 | 9,6680 | 27,37 | 3115,9 | 9,3480 |
| 340 | 56,59 | 3156,3 | 9,7349 | 28,29 | 3156,2 | 9,4149 |
| 360 | 58,43 | 3196,9 | 9,8000 | 29,21 | 3196,8 | 9,4800 |
| 380 | 60,28 | 3237,8 | 9,8635 | 30,14 | 3237,7 | 9,5435 |
| 400 | 62,13 | 3278,8 | 9,9254 | 31,06 | 3278,8 | 9,6055 |
| 450 | 66,74 | 3382,7 | 10,0743 | 33,37 | 3382,7 | 9,7543 |
| 500 | 71,36 | 3488,3 | 10,2154 | 35,68 | 3488,2 | 9,8955 |
| 550 | 75,97 | 3595,6 | 10,3499 | 37,98 | 3595,5 | 10,0299 |
| 600 | 80,59 | 3704,6 | 10,4785 | 40,29 | 3704,6 | 10,1585 |
| 650 | 85,20 | 3815,4 | 10,6018 | 42,60 | 3815,4 | 10,2819 |
| 700 | 89,82 | 3928,0 | 10,7206 | 44,91 | 3927,9 | 10,4007 |
| 750 | 94,43 | 4042,3 | 10,8352 | 47,22 | 4042,3 | 10,5153 |
| 800 | 99,05 | 4158,4 | 10,9459 | 49,52 | 41584 | 10,6260 |

| $t$ [°C] | $p$ = 0,5 bar $t_s$ = 81,35°C | | | $p$ = 1 bar $t_s$ = 99,63°C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] |
| 0 | 0,0010002 | 0,0 | 0,0000 | 0,0010002 | 0,0 | 0,0000 |
| 20 | 0,0010017 | 83,9 | 0,2963 | 0,0010017 | 83,9 | 0,2963 |
| 40 | 0,0010078 | 167,4 | 0,5718 | 0,0010078 | 167,3 | 0,5718 |
| 60 | 0,0010172 | 250,9 | 0,8304 | 0,0010172 | 250,9 | 0,8304 |
| 80 | 0,0010293 | 334,7 | 1,0747 | 0,0010293 | 334,8 | 1,0746 |
| 100 | 3,421 | 2682,9 | 7,6952 | 1,695 | 2674,7 | 7,3567 |
| 120 | 3,609 | 2721,9 | 7,7969 | 1,794 | 2717,4 | 7,4683 |
| 140 | 3,796 | 2760,5 | 7,8929 | 1,890 | 2757,1 | 7,5669 |
| 160 | 3,983 | 2799,2 | 7,9844 | 1,984 | 2796,4 | 7,6596 |
| 180 | 4,169 | 2838,1 | 8,0720 | 2,078 | 2835,6 | 7,7481 |
| 200 | 4,356 | 2877,0 | 8,1562 | 2,172 | 2874,9 | 7,8329 |
| 220 | 4,541 | 2916,2 | 8,2372 | 2,266 | 2914,3 | 7,9145 |
| 240 | 4,727 | 2955,5 | 8,3154 | 2,359 | 2953,8 | 7,9931 |
| 260 | 4,913 | 2995,1 | 8,3910 | 2,452 | 2993,5 | 8,0690 |
| 280 | 5,098 | 3034,8 | 8,4642 | 2,545 | 3033,5 | 8,1425 |
| 300 | 5,283 | 3074,8 | 8,5352 | 2,638 | 3073,5 | 8,2137 |
| 320 | 5,469 | 3115,0 | 8,6041 | 2,731 | 3113,8 | 8,2828 |
| 340 | 5,654 | 3155,4 | 8,6711 | 2,824 | 3154,3 | 8,3500 |
| 360 | 5,839 | 3196,1 | 8,7364 | 2,917 | 3195,1 | 8,4154 |
| 380 | 6,024 | 3237,0 | 8,8000 | 3,010 | 3236,1 | 8,4791 |
| 400 | 6,209 | 3278,1 | 8,8620 | 3,102 | 3277,3 | 8,5413 |
| 450 | 6,671 | 3382,1 | 9,0111 | 3,334 | 3381,4 | 8,6905 |
| 500 | 7,133 | 3487,8 | 9,1523 | 3,565 | 3487,2 | 8,8319 |
| 550 | 7,595 | 3595,1 | 9,2869 | 3,796 | 3594,7 | 8,9666 |
| 600 | 8,057 | 3704,2 | 9,4155 | 4,027 | 3703,8 | 9,0953 |
| 650 | 8,519 | 3815,1 | 9,5390 | 4,258 | 3814,7 | 9,2188 |
| 700 | 8,980 | 3927,7 | 9,6578 | 4,489 | 3927,4 | 9,3377 |
| 750 | 9,442 | 4042,1 | 9,7724 | 4,720 | 4041,8 | 9,4523 |
| 800 | 9,904 | 4158,2 | 9,8832 | 4,951 | 4157,9 | 9,5631 |

| $t$ [°C] | $p$ = 5 bar $t_s$ = 151,85°C | | | $p$ = 10 bar $t_s$ = 179,88°C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] |
| 0 | 0,0010000 | 0,0 | 0,0000 | 0,0009997 | 1,0 | 0,0001 |
| 20 | 0,0010015 | 84,3 | 0,2962 | 0,0010012 | 84,8 | 0,2961 |
| 40 | 0,0010076 | 167,8 | 0,5716 | 0,0010074 | 168,2 | 0,5714 |
| 60 | 0,0010170 | 251,3 | 0,8302 | 0,0010168 | 251,7 | 0,8299 |
| 80 | 0,0010291 | 335,1 | 1,0744 | 0,0010288 | 335,5 | 1,0740 |
| 100 | 0,0010436 | 419,2 | 1,3060 | 0,0010434 | 419,6 | 1,3056 |
| 120 | 0,0010606 | 503,7 | 1,5268 | 0,0010603 | 504,1 | 1,5263 |
| 140 | 0,0010802 | 589,0 | 1,7382 | 0,0010798 | 589,3 | 1,7377 |
| 160 | 0,3838 | 2768,2 | 6,8660 | 0,0011022 | 675,4 | 1,9412 |
| 180 | 0,4048 | 2814,2 | 6,9697 | 0,1945 | 2777,8 | 6,5850 |
| 200 | 0,4250 | 2856,8 | 7,0617 | 0,2062 | 2830,8 | 6,6995 |
| 220 | 0,4449 | 2898,4 | 7,1479 | 0,2170 | 2877,2 | 6,7957 |
| 240 | 0,4644 | 2939,7 | 7,2301 | 0,2275 | 2921,5 | 6,8837 |
| 260 | 0,4838 | 2980,9 | 7,3088 | 0,2377 | 2964,8 | 6,9665 |
| 280 | 0,5031 | 3022,1 | 7,3846 | 0,2478 | 3007,7 | 7,0455 |
| 300 | 0,5223 | 3063,3 | 7,4577 | 0,2578 | 3050,4 | 7,1212 |
| 320 | 0,5414 | 3104,5 | 7,5285 | 0,2676 | 3092,8 | 7,1940 |
| 340 | 0,5604 | 3145,9 | 7,5971 | 0,2774 | 3135,2 | 7,2644 |
| 360 | 0,5793 | 3187,4 | 7,6636 | 0,2871 | 3177,7 | 7,3324 |
| 380 | 0,5982 | 3229,0 | 7,7284 | 0,2968 | 3220,1 | 7,3984 |
| 400 | 0,6170 | 3270,8 | 7,7914 | 0,3064 | 3262,6 | 7,4626 |
| 450 | 0,6640 | 3376,1 | 7,9423 | 0,3302 | 3369,4 | 7,6156 |
| 500 | 0,7107 | 3482,8 | 8,0849 | 0,3539 | 3477,2 | 7,7597 |
| 550 | 0,7573 | 3590,9 | 8,2205 | 0,3775 | 3586,3 | 7,8964 |
| 600 | 0,8039 | 3700,6 | 8,3499 | 0,4009 | 3696,7 | 8,0266 |
| 650 | 0,8503 | 3812,0 | 8,4738 | 0,4243 | 3808,5 | 8,1512 |
| 700 | 0,8967 | 3925,0 | 8,5931 | 0,4476 | 3922,0 | 8,2708 |
| 750 | 0,9431 | 4039,7 | 8,7080 | 0,4709 | 4037,0 | 8,3861 |
| 800 | 0,9894 | 4156,1 | 8,8190 | 0,4942 | 4153,7 | 8,4974 |

| $t$ [°C] | $p$ = 25 bar $t_s$ = 221,78°C | | | $p$ = 50 bar $t_s$ = 263,92°C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] |
| 0 | 0,0009990 | 2,6 | 0,0002 | 0,0009977 | 5,1 | 0,0004 |
| 20 | 0,0010005 | 86,2 | 0,2958 | 0,0009994 | 88,6 | 0,2953 |
| 40 | 0,0010067 | 169,5 | 0,5708 | 0,0010056 | 171,8 | 0,5698 |
| 60 | 0,0010161 | 253,0 | 0,8291 | 0,0010149 | 255,1 | 0,8278 |
| 80 | 0,0010281 | 336,7 | 1,0730 | 0,0010269 | 338,7 | 1,0714 |
| 100 | 0,0010426 | 420,7 | 1,3044 | 0,0010413 | 422,6 | 1,3025 |
| 120 | 0,0010595 | 505,2 | 1,5249 | 0,0010580 | 506,9 | 1,5227 |
| 140 | 0,0010789 | 590,3 | 1,7361 | 0,0010772 | 591,9 | 1,7335 |
| 160 | 0,0011010 | 676,3 | 1,9394 | 0,0010992 | 677,7 | 1,9364 |
| 180 | 0,0011265 | 763,5 | 2,1361 | 0,0011243 | 764,7 | 2,1328 |
| 200 | 0,0011558 | 852,2 | 2,3278 | 0,0011532 | 853,2 | 2,3239 |
| 220 | 0,0011900 | 943,1 | 2,5159 | 0,0011869 | 943,8 | 2,5113 |
| 240 | 0,08451 | 2939,7 | 7,2301 | 0,0012267 | 1037,1 | 2,6967 |
| 260 | 0,08961 | 2980,9 | 7,3088 | 0,0012751 | 1134,2 | 2,8824 |
| 280 | 0,09435 | 3022,1 | 7,3846 | 0,04225 | 2859,0 | 6,0917 |
| 300 | 0,09889 | 3063,3 | 7,4577 | 0,04536 | 2926,9 | 6,2123 |
| 320 | 0,1033 | 3104,5 | 7,5285 | 0,04815 | 2987,0 | 6,3154 |
| 340 | 0,1076 | 3145,9 | 7,5971 | 0,05073 | 3042,5 | 6,4075 |
| 360 | 0,1118 | 3187,4 | 7,6636 | 0,05317 | 3095,2 | 6,7949 |
| 380 | 0,1159 | 3229,0 | 7,7284 | 0,05552 | 3145,9 | 6,5708 |
| 400 | 0,1200 | 3270,8 | 7,7914 | 0,05779 | 3195,3 | 6,6453 |
| 450 | 0,1300 | 3376,1 | 7,9423 | 0,06324 | 3315,3 | 6,8173 |
| 500 | 0,1398 | 3482,8 | 8,0849 | 0,06848 | 3432,5 | 6,9741 |
| 550 | 0,1495 | 3590,9 | 8,2205 | 0,07358 | 3548,8 | 7,1197 |
| 600 | 0,1592 | 3700,6 | 8,3499 | 0,07857 | 3664,7 | 7,2565 |
| 650 | 0,1687 | 3812,0 | 8,4738 | 0,08350 | 3781,1 | 7,3861 |
| 700 | 0,1782 | 3925,0 | 8,5931 | 0,08837 | 3898,0 | 7,5095 |
| 750 | 0,1876 | 4039,7 | 8,7080 | 0,09320 | 4016,0 | 7,6276 |
| 800 | 0,1970 | 4156,1 | 8,8190 | 0,09799 | 4135,0 | 7,7412 |

| $t$ [°C] | $p$ = 80 bar $t_s$ = 294,98°C | | | $p$ = 100 bar $t_s$ = 310,96°C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] |
| 0 | 0,0009963 | 8,1 | 0,0006 | 0,0009953 | 10,2 | 0,0007 |
| 20 | 0,0009981 | 91,4 | 0,2946 | 0,0009972 | 93,2 | 0,2942 |
| 40 | 0,0010043 | 174,4 | 0,5686 | 0,0010034 | 176,2 | 0,5679 |
| 60 | 0,0010136 | 257,6 | 0,8262 | 0,0010127 | 259,3 | 0,8251 |
| 80 | 0,0010255 | 341,0 | 1,0694 | 0,0010246 | 342,6 | 1,0681 |
| 100 | 0,0010398 | 424,8 | 1,3002 | 0,0010387 | 426,3 | 1,2986 |
| 120 | 0,0010563 | 509,0 | 1,5200 | 0,0010552 | 510,4 | 1,5132 |
| 140 | 0,0010754 | 593,9 | 1,7305 | 0,0010741 | 595,2 | 1,7284 |
| 160 | 0,0010970 | 679,5 | 1,9329 | 0,0010956 | 680,7 | 1,9306 |
| 180 | 0,0011218 | 766,3 | 2,1287 | 0,0011202 | 767,3 | 2,1328 |
| 200 | 0,0011502 | 854,5 | 2,3193 | 0,0011483 | 855,4 | 2,3239 |
| 220 | 0,0011832 | 944,7 | 2,5059 | 0,0011808 | 945,3 | 2,5113 |
| 240 | 0,0012220 | 1037,5 | 2,6903 | 0,0012190 | 1037,7 | 2,6967 |
| 260 | 0,0012689 | 1133,8 | 2,8744 | 0,0012646 | 1133,6 | 2,8693 |
| 280 | 0,0013276 | 1235,3 | 3,0613 | 0,0013220 | 1234,3 | 3,0547 |
| 300 | 0,02420 | 2783,9 | 5,7886 | 0,0013971 | 1342,5 | 3,2469 |
| 320 | 0,02680 | 2876,8 | 5,9479 | 0,01922 | 2779,4 | 5,7070 |
| 340 | 0,02900 | 2953,6 | 6,0754 | 0,02146 | 2879,4 | 5,8728 |
| 360 | 0,03094 | 3020,9 | 6,1835 | 0,02333 | 2961,9 | 6,0053 |
| 380 | 0,03270 | 3082,2 | 6,2787 | 0,02498 | 3033,5 | 6,1167 |
| 400 | 0,03436 | 3139,5 | 6,3652 | 0,02647 | 3098,2 | 6,2143 |
| 450 | 0,03817 | 3272,7 | 6,5561 | 0,02978 | 3242,8 | 6,4216 |
| 500 | 0,04171 | 3398,3 | 6,7241 | 0,03278 | 3374,8 | 6,5983 |
| 550 | 0,04509 | 3520,3 | 6,8771 | 0,03559 | 3501,2 | 6,7566 |
| 600 | 0,04836 | 3640,7 | 7,0190 | 0,03829 | 3624,6 | 6,9022 |
| 650 | 0,05155 | 3760,4 | 7,1524 | 0,04091 | 3746,7 | 7,0382 |
| 700 | 0,05469 | 3880,1 | 7,2786 | 0,04347 | 3868,2 | 7,1664 |
| 750 | 0,05779 | 4000,2 | 7,3990 | 0,04599 | 3989,8 | 7,2882 |
| 800 | 0,06085 | 4121,0 | 7,5142 | 0,04848 | 4111,7 | 7,4046 |

| $t$ [°C] | $p$ = 125 bar $t_s$ = 327,77°C | | | $p$ = 150 bar $t_s$ = 344,75°C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] |
| 0 | 0,0009941 | 12,7 | 0,0009 | 0,0009928 | 15,2 | 0,0010 |
| 20 | 0,0009961 | 95,6 | 0,2936 | 0,0009950 | 97,9 | 0,2931 |
| 40 | 0,0010023 | 178,4 | 0,5669 | 0,0010013 | 180,6 | 0,5659 |
| 60 | 0,0010116 | 261,3 | 0,8238 | 0,0010105 | 263,4 | 0,8225 |
| 80 | 0,0010234 | 344,6 | 1,0665 | 0,0010223 | 346,6 | 1,0649 |
| 100 | 0,0010375 | 428,2 | 1,2967 | 0,0010363 | 430,1 | 1,2948 |
| 120 | 0,0010538 | 512,2 | 1,5160 | 0,0010525 | 514,0 | 1,5139 |
| 140 | 0,0010726 | 596,8 | 1,7259 | 0,0010711 | 598,5 | 1,7335 |
| 160 | 0,0010939 | 682,2 | 1,9278 | 0,0010922 | 683,7 | 1,9250 |
| 180 | 0,0011181 | 768,7 | 2,1229 | 0,0011162 | 770,0 | 2,1196 |
| 200 | 0,0011459 | 856,5 | 2,3125 | 0,0011436 | 857,6 | 2,3088 |
| 220 | 0,0011779 | 946,1 | 2,4980 | 0,0011751 | 946,9 | 2,4937 |
| 240 | 0,0012154 | 1038,1 | 2,6809 | 0,0012119 | 1038,6 | 2,6759 |
| 260 | 0,0012602 | 1133,4 | 2,8631 | 0,0012556 | 1133,3 | 2,8570 |
| 280 | 0,0013155 | 1233,2 | 3,0468 | 0,0013090 | 1232,3 | 3,0392 |
| 300 | 0,0013868 | 1339,9 | 3,2361 | 0,0013773 | 1337,5 | 3,2260 |
| 320 | 0,0014890 | 1458,4 | 3,4393 | 0,0014722 | 1453,1 | 3,4241 |
| 340 | 0,01508 | 2764,8 | 5,6122 | 0,0016319 | 1591,2 | 3,6531 |
| 360 | 0,01703 | 2874,0 | 5,7876 | 0,01257 | 2766,2 | 5,5632 |
| 380 | 0,01865 | 2963,5 | 5,9269 | 0,01428 | 2881,4 | 5,7386 |
| 400 | 0,02006 | 3040,5 | 6,0431 | 0,01568 | 2974,8 | 5,8795 |
| 450 | 0,02304 | 3203,1 | 6,2763 | 0,01850 | 3160,4 | 6,1459 |
| 500 | 0,02562 | 3344,6 | 6,4657 | 0,02083 | 3313,2 | 6,3504 |
| 550 | 0,02798 | 3476,8 | 6,6314 | 0,02291 | 3451,9 | 6,5243 |
| 600 | 0,03023 | 3604,3 | 6,7818 | 0,02468 | 3583,8 | 6,6799 |
| 650 | 0,03239 | 3729,4 | 6,9211 | 0,02671 | 3712,1 | 6,8227 |
| 700 | 0,03449 | 3853,3 | 7,0518 | 0,02851 | 3838,4 | 6,9560 |
| 750 | 0,03655 | 3976,7 | 7,1755 | 0,03026 | 3963,7 | 7,0816 |
| 800 | 0,03858 | 4100,2 | 7,2933 | 0,03198 | 4088,7 | 7,2009 |

| $t$ [°C] | $p$ = 200 bar $t_s$ = 365,71°C | | | $p$ = 250 bar | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] | $v$ [m$^3$/kg] | $i$ [kJ/kg] | $s$ [kJ/kg·°C] |
| 0 | 0,0009904 | 20,2 | 0,0011 | 0,0009880 | 25,2 | 0,0012 |
| 20 | 0,0009928 | 102,5 | 0,2919 | 0,0009907 | 107,1 | 0,2907 |
| 40 | 0,0009992 | 184,9 | 0,5639 | 0,0009971 | 189,3 | 0,5619 |
| 60 | 0,0010084 | 267,6 | 0,8198 | 0,0010063 | 271,8 | 0,8172 |
| 80 | 0,0010200 | 350,6 | 1,0617 | 0,0010178 | 354,5 | 1,0585 |
| 100 | 0,0010338 | 433,9 | 1,2911 | 0,0010315 | 437,6 | 1,2874 |
| 120 | 0,0010498 | 517,6 | 1,5096 | 0,0010472 | 521,1 | 1,5053 |
| 140 | 0,0010681 | 601,8 | 1,7185 | 0,0010652 | 605,1 | 1,7137 |
| 160 | 0,0010888 | 686,8 | 1,9194 | 0,0010855 | 689,8 | 1,9139 |
| 180 | 0,0011123 | 772,7 | 2,1133 | 0,0011085 | 775,4 | 2,1071 |
| 200 | 0,0011390 | 859,9 | 2,3016 | 0,0011346 | 862,2 | 2,2945 |
| 220 | 0,0011696 | 948,7 | 2,4854 | 0,0011644 | 950,5 | 2,4773 |
| 240 | 0,0012051 | 1039,6 | 2,6661 | 0,0011987 | 1040,8 | 2,6567 |
| 260 | 0,0012469 | 1133,4 | 2,8453 | 0,0012388 | 1133,6 | 2,8342 |
| 280 | 0,0012972 | 1230,8 | 3,0248 | 0,0012865 | 1229,8 | 3,0113 |
| 300 | 0,0013602 | 1333,6 | 3,2073 | 0,0013451 | 1330,6 | 3,1902 |
| 320 | 0,0014438 | 1444,5 | 3,3974 | 0,0014205 | 1438,0 | 3,3743 |
| 340 | 0,0015683 | 1570,0 | 3,6054 | 0,0015251 | 1555,9 | 3,5699 |
| 360 | 0,0018350 | 1739,2 | 3,8769 | 0,001685 | 1695,7 | 3,7932 |
| 380 | 0,00832 | 2659,5 | 5,3120 | 0,00226 | 1941,4 | 4,1721 |
| 400 | 0,00995 | 2815,0 | 5,5488 | 0,00597 | 2578,7 | 5,1393 |
| 450 | 0,01273 | 3064,0 | 5,9064 | 0,00916 | 2951,2 | 5,6756 |
| 500 | 0,01480 | 3245,8 | 6,1498 | 0,01114 | 3171,5 | 5,9706 |
| 550 | 0,01655 | 3400,3 | 6,3435 | 0,01272 | 3345,5 | 6,1889 |
| 600 | 0,01814 | 3542,0 | 6,5107 | 0,01410 | 3498,7 | 6,3698 |
| 650 | 0,01962 | 3677,1 | 6,6612 | 0,01536 | 3641,5 | 6,5287 |
| 700 | 0,02103 | 3808,5 | 6,7998 | 0,01655 | 3778,3 | 6,6731 |
| 750 | 0,02240 | 3937,8 | 6,9492 | 0,01769 | 3911,8 | 6,8069 |
| 800 | 0,02373 | 4065,9 | 7,0517 | 0,01879 | 4043,3 | 6,9324 |

## Tabelul 3a: Proprietăți ale apei şi aburului la saturație în funcție de temperatură

| Tempe-ratura $t$ [°C] | Presiunea $p$ [bar] | Densitatea $\rho'$ [kg /m$^3$] | $\rho''$ | Capacitatea calorică masică $c_p'$ [kJ/kg K] | $c_p''$ | Coeficientul de dilatare termică $\gamma'$ [$10^{-3}$/K] | $\gamma''$ | Conducti-vitate termică $\lambda'$ [$10^{-3}$W/m·K] | $\lambda''$ | Viscozitatea $\eta'$ [$10^{-6}$kg/ms] | $\eta''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 0,01 | 0,006112 | 999,8 | 0,004850 | 4,217 | 1,864 | -0,0855 | 3,669 | 569 | 18,2 | 1750 | 8,02 |
| 10 | 0,012271 | 999,7 | 0,009397 | 4,193 | 1,868 | 0,0821 | 3,544 | 587 | 18,8 | 1300 | 8,42 |
| 20 | 0,023368 | 998,3 | 0,01729 | 4,182 | 1,874 | 0,2066 | 3,431 | 603 | 19,4 | 1000 | 8,82 |
| 30 | 0,042417 | 995,7 | 0,03037 | 4,179 | 1,883 | 0,3056 | 3,327 | 618 | 20,0 | 791 | 9,22 |
| 40 | 0,0073749 | 992,3 | 0,05116 | 4,179 | 1,894 | 0,3890 | 3,233 | 632 | 20,6 | 651 | 9,62 |
| 50 | 0,12334 | 988,0 | 0,08300 | 4,181 | 1,907 | 0,4624 | 3,150 | 643 | 21,2 | 544 | 10,02 |
| 60 | 0,19919 | 983,2 | 0,1302 | 4,185 | 1,924 | 0,5288 | 3,076 | 654 | 21,9 | 463 | 10,42 |
| 70 | 0,31161 | 977,7 | 0,1981 | 4,190 | 1,944 | 0,5900 | 3,012 | 662 | 22,5 | 400 | 10,82 |
| 80 | 0,47349 | 971,6 | 0,2932 | 4,197 | 1,969 | 0,6473 | 2,958 | 670 | 23,2 | 351 | 11,22 |
| 90 | 0,70108 | 965,2 | 0,4233 | 4,205 | 1,999 | 0,7019 | 2,915 | 676 | 24,0 | 311 | 11,62 |
| 100 | 1,0132 | 958,1 | 0,5974 | 4,216 | 2,034 | 0,7547 | 2,882 | 681 | 24,8 | 279 | 12,02 |
| 110 | 1,4326 | 950,7 | 0,8260 | 4,229 | 2,075 | 0,8068 | 2,861 | 684 | 25,6 | 252 | 12,42 |
| 120 | 1,9854 | 942,9 | 1,121 | 4,245 | 2,124 | 0,8590 | 2,851 | 687 | 26,5 | 230 | 12,80 |
| 130 | 2,7012 | 934,6 | 1,496 | 4,263 | 2,180 | 0,9121 | 2,853 | 688 | 27,5 | 211 | 13,17 |
| 140 | 3,6136 | 925,8 | 1,966 | 4,285 | 2,245 | 0,9667 | 2,868 | 688 | 28,5 | 195 | 13,54 |
| 150 | 4,7597 | 916,8 | 2,547 | 4,310 | 2,320 | 1,024 | 2,897 | 687 | 29,6 | 181 | 13,90 |
| 160 | 6,1804 | 907,3 | 3,259 | 4,339 | 2,406 | 1,084 | 2,941 | 684 | 30,8 | 169 | 14,25 |
| 170 | 7,9202 | 897,3 | 4,122 | 4,371 | 2,504 | 1,148 | 3,001 | 681 | 32,1 | 159 | 14,61 |
| 180 | 10,003 | 886,9 | 5,160 | 4,408 | 2,615 | 1,216 | 3,078 | 677 | 33,6 | 149 | 14,96 |
| 190 | 12,552 | 876,0 | 6,396 | 4,449 | 2,741 | 1,291 | 3,174 | 671 | 35,1 | 141 | 15,30 |
| 200 | 15,551 | 864,7 | 7,865 | 4,497 | 2,883 | 1,372 | 3,291 | 665 | 36,8 | 134 | 15,65 |
| 210 | 19,080 | 852,8 | 9,596 | 4,551 | 3,043 | 1,462 | 3,432 | 657 | 38,7 | 127 | 15,99 |
| 220 | 23,201 | 840,3 | 11,63 | 4,614 | 3,222 | 1,563 | 3,599 | 648 | 40,7 | 122 | 16,34 |
| 230 | 27,979 | 827,3 | 14,00 | 4,686 | 3,426 | 1,676 | 3,798 | 639 | 43,0 | 116 | 16,70 |
| 240 | 33,480 | 813,6 | 16,77 | 4,770 | 3,656 | 1,806 | 4,036 | 628 | 45,5 | 111 | 17,07 |
| 250 | 39,776 | 799,2 | 19,99 | 4,869 | 3,918 | 1,955 | 4,321 | 618 | 48,4 | 107 | 17,45 |
| 260 | 46,940 | 783,9 | 23,74 | 4,986 | 4,221 | 2,130 | 4,665 | 603 | 51,7 | 103 | 17,85 |
| 270 | 55,051 | 767,8 | 28,11 | 5,126 | 4,574 | 2,338 | 5,086 | 590 | 55,5 | 99,4 | 18,28 |
| 280 | 64,191 | 750,5 | 33,21 | 5,296 | 4,996 | 2,589 | 5,608 | 575 | 60,0 | 96,1 | 18,75 |
| 290 | 74,448 | 732,1 | 39,20 | 5,507 | 5,507 | 2,900 | 6,267 | 558 | 65,5 | 93,0 | 19,27 |
| 300 | 85,917 | 712,2 | 46,25 | 5,773 | 6,144 | 3,293 | 7,117 | 541 | 72,2 | 90,1 | 19,84 |
| 310 | 98,697 | 690,6 | 54,64 | 6,120 | 6,962 | 3,808 | 8,242 | 523 | 80,6 | 86,5 | 20,7 |
| 320 | 112,90 | 666,9 | 64,75 | 6,586 | 8,053 | 4,510 | 9,785 | 508 | 86,5 | 83,0 | 21,7 |
| 330 | 128,65 | 640,5 | 77,15 | 7,248 | 8,589 | 5,531 | 12,02 | 482 | 96,0 | 79,4 | 23,1 |
| 340 | 146,08 | 610,3 | 92,76 | 8,270 | 11,92 | 7,167 | 15,50 | 460 | 107 | 75,4 | 24,7 |
| 350 | 165,37 | 574,5 | 113,4 | 10,08 | 15,95 | 10,39 | 21,73 | 437 | 119 | 70,9 | 36,6 |
| 360 | 186,74 | 528,3 | 143,5 | 14,99 | 26,79 | 19,28 | 38,99 | 399 | 137 | 65,3 | 39,2 |
| 370 | 210,53 | 448,3 | 201,7 | 53,92 | 112,9 | 98,18 | 170,9 | 348 | 166 | 56,0 | 34,0 |
| 374,15 | 221,20 | 315,5 | | ∞ | | ∞ | | 238 | | 45,0 | |

**Tabelul 3b: Proprietăți ale apei şi aburului la saturație în funcție de temperatură**

| Tempe-ratura $t$ [°C] | Viscozitatea cinematică υ' [$10^{-6}$ m$^2$/s] | υ" | Difuzivitatea termică $a'$ [$10^{-6}$m$^2$/s] | $a''$ | Numărul Prandtl $Pr'$ [–] | $Pr''$ | Tensiunea superficială $\tau$ [$10^{-3}$ N/m] | Căldura de vaporizare $r$ [kJ/kg] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 0,01 | 1,75 | 1650 | 0,135 | 2029 | 13,0 | 0,815 | 75,60 | 2501,0 |
| 10 | 1,30 | 896 | 0,140 | 1080 | 9,29 | 0,831 | 74,24 | 2477,4 |
| 20 | 1,00 | 510 | 0,144 | 602 | 6,94 | 0,847 | 72,78 | 2453,9 |
| 30 | 0,800 | 304 | 0,148 | 352 | 5,39 | 0,863 | 71,23 | 2430,3 |
| 40 | 0,656 | 188 | 0,153 | 213 | 4,30 | 0,883 | 69,61 | 2406,5 |
| 50 | 0,551 | 121 | 0,156 | 135 | 3,54 | 0,896 | 67,93 | 2382,6 |
| 60 | 0,471 | 80,0 | 0,159 | 87,6 | 2,96 | 0,913 | 66,19 | 2358,4 |
| 70 | 0,409 | 54,6 | 0,162 | 58,7 | 2,53 | 0,930 | 64,40 | 2333,8 |
| 80 | 0,361 | 38,3 | 0,164 | 40,4 | 2,20 | 0,947 | 62,57 | 2308,8 |
| 90 | 0,322 | 27,5 | 0,166 | 28,5 | 1,94 | 0,966 | 60,69 | 2283,4 |
| 100 | 0,291 | 20,1 | 0,168 | 20,4 | 1,73 | 0,984 | 58,78 | 2257,3 |
| 110 | 0,265 | 15,0 | 0,170 | 15,0 | 1,56 | 1,00 | 56,83 | 2230,5 |
| 120 | 0,244 | 11,4 | 0,172 | 11,2 | 1,42 | 1,02 | 54,85 | 2202,9 |
| 130 | 0,226 | 8,80 | 0,173 | 8,46 | 1,31 | 1,04 | 52,83 | 2174,4 |
| 140 | 0,211 | 6,89 | 0,174 | 6,50 | 1,21 | 1,06 | 50,79 | 2144,9 |
| 150 | 0,197 | 5,46 | 0,174 | 5,06 | 1,14 | 1,08 | 48,70 | 2114,2 |
| 160 | 0,186 | 4,37 | 0,174 | 3,94 | 1,07 | 1,11 | 46,59 | 2082,2 |
| 170 | 0,177 | 3,54 | 0,174 | 3,13 | 1,02 | 1,13 | 44,44 | 2048,8 |
| 180 | 0,168 | 2,90 | 0,173 | 2,52 | 0,970 | 1,15 | 42,26 | 2014,0 |
| 190 | 0,161 | 2,39 | 0,172 | 2,03 | 0,935 | 1,18 | 40,05 | 1977,4 |
| 200 | 0,155 | 1,99 | 0,171 | 1,64 | 0,904 | 1,21 | 37,81 | 1939,0 |
| 210 | 0,149 | 1,67 | 0,169 | 1,35 | 0,881 | 1,24 | 35,53 | 1898,7 |
| 220 | 0,145 | 1,40 | 0,167 | 1,11 | 0,864 | 1,26 | 33,23 | 1856,2 |
| 230 | 0,140 | 1,19 | 0,164 | 0,922 | 0,853 | 1,29 | 30,90 | 1811,4 |
| 240 | 0,136 | 1,02 | 0,161 | 0,767 | 0,846 | 1,33 | 28,56 | 1764,0 |
| 250 | 0,134 | 0,873 | 0,159 | 0,642 | 0,842 | 1,36 | 26,19 | 1713,7 |
| 260 | 0,131 | 0,752 | 0,154 | 0,537 | 0,848 | 1,40 | 23,82 | 1660,2 |
| 270 | 0,129 | 0,650 | 0,150 | 0,451 | 0,860 | 1,44 | 21,44 | 1603,0 |
| 280 | 0,128 | 0,565 | 0,145 | 0,379 | 0,883 | 1,49 | 19,07 | 1541,6 |
| 290 | 0,127 | 0,492 | 0,139 | 0,319 | 0,916 | 1,54 | 16,71 | 1475,2 |
| 300 | 0,127 | 0,429 | 0,133 | 0,266 | 0,958 | 1,61 | 14,39 | 1403,1 |
| 310 | 0,125 | 0,379 | 0,125 | 0,222 | 1,00 | 1,71 | 12,11 | 1324,1 |
| 320 | 0,124 | 0,335 | 0,116 | 0,173 | 1,07 | 1,94 | 9,89 | 1236,5 |
| 330 | 0,124 | 0,299 | 0,104 | 0,133 | 1,19 | 2,24 | 7,75 | 1138,1 |
| 340 | 0,124 | 0,266 | 0,0918 | 0,0943 | 1,35 | 2,82 | 5,71 | 1025,6 |
| 350 | 0,123 | 0,235 | 0,0750 | 0,0613 | 1,64 | 3,83 | 3,79 | 893,2 |
| 360 | 0,124 | 0,203 | 0,0521 | 0,0380 | 2,38 | 5,34 | 2,03 | 722,6 |
| 370 | 0,125 | 0,169 | 0,0179 | 0,0107 | 6,95 | 15,7 | 0,47 | 44,0 |
| 374,15 | 0,143 | | 0 | | | | 0 | |

ISBN 978-973-759-479-2